

УДК 547.26 : 547.386

## РЕАКЦИИ ТИИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНА

*Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	897
I. Гетеролитическое тиилирование двойных связей соединений, содержащих электронодонорные группы . . . . .	898
II. Гетеролитическое тиилирование двойных связей соединений, содержащих электроноакцепторные группы . . . . .	908
III. Гомолитическое тиилирование . . . . .	920

## ВВЕДЕНИЕ

Реакциям веществ, содержащих тиильные группы (тиолов, сероводорода, тиокислот), с различными ненасыщенными соединениями, которые мы предлагаем называть реакциями «тиилирования», посвящено за последние 15—20 лет очень большое число работ. Высокая реакционная способность тиолов позволяет легко проводить тиилирование кратных C—C-связей как в гетеролитических, так и в гомолитических условиях. Часто при этом образуются кристаллические аддукты, что широко используется при изучении структурной и стерической направленности ионного и свободнорадикального присоединения.

Эти реакции являются удобным методом синтеза разнообразных тиолов и сульфидов, обладающих практически интересными свойствами: регуляторов полимеризационных процессов, ускорителей вулканизации, инсектицидов, лекарственных веществ и др. Некоторые из таких синтезов приобрели промышленное значение. Реакции тиилирования ненасыщенных соединений интересны и тем, что они могут рассматриваться как модельные для некоторых физиологически важных процессов, происходящих в живых организмах (в частности, синтеза природных тиоламинокислот). Знание закономерностей этих реакций необходимо для сознательного управления такими технически важными процессами, как переработка нефти, вулканизация каучука, регулированная тиолами эмульсионная сополимеризация и многие другие.

Интерес к этой проблеме вызвал появление ряда обзорных работ. Наиболее полным для своего времени был обзор по присоединению тиильных соединений к олефинам<sup>1</sup>. Другие обзоры касаются частных вопросов: присоединения тиолов к алкенам<sup>2</sup>, методов синтеза сульфидов из H<sub>2</sub>S или тиолов и разнообразных олефинов<sup>3</sup>; реакций гомолитического присоединения тиолов к олефинам<sup>4, 5</sup>. Большая библиография, охватившая литературу до 1954—1955 гг., содержится в соответствующих главах монографии<sup>6</sup>.

До настоящего времени, однако, не было сделано попытки проанализировать весь имеющийся материал с точки зрения структурной направленности этих реакций в зависимости от механизма присоединения, строения непредельного соединения и адденда. В настоящем обзоре

реакции тиилирования этиленовых соединений систематизированы именно по этому принципу. Литература охвачена по 1960 г. с использованием данных, опубликованных и в 1961—1962 гг.

## I. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЕ ТИИЛИРОВАНИЕ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ ГРУППЫ

### 1. Электрофильные реакции без катализаторов; «конкуренция» со свободнорадикальным присоединением

Для непредельных соединений, содержащих электронодонорные заместители, характерны реакции присоединения электрофильных реагентов, направление которых регулируется правилом Марковникова. Предполагается, что эти реакции либо имеют характер ионных процессов с участием карбониевых ионов  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{CH}}\text{X}^7$ , либо — и это в настоящее время признается более вероятным — они осуществляются через предварительное образование  $\pi$ -комплексов<sup>8</sup> или 5—7-членных циклических активных комплексов<sup>9</sup> с аддентом, катализатором и растворителем. В случае, когда заместитель содержит способный к комплексообразованию гетероатом, важную роль играют ониевые комплексы с его участием<sup>10</sup>.

Так как тиолы имеют свойства слабых кислот, то следовало ожидать, что к алкенам-1 они будут присоединяться в соответствии с правилом Марковникова. Первые экспериментальные исследования привели, однако, к прямо противоположному результату.

Познер исследовал реакции тиофенола и бензилтиола с рядом ненасыщенных кетонов<sup>11, 12</sup> и несимметричных углеводородов<sup>13</sup>: продукты реакции он, не выделяя, переводил в сульфоны, строение которых доказывал встречным синтезом. Он нашел, что вне зависимости от строения олефина и условий реакции (без катализатора, в среде уксусной и серной кислот) остаток RS якобы всегда присоединяется к концевому углеродному атому. В течение ряда лет это правило для тиолов не подвергалось сомнению, так как новые экспериментальные данные, казалось, его подтверждали. Так, например, было найдено, что тиогликолевая<sup>14</sup> и тиоуксусная<sup>15</sup> кислоты реагируют со стиролом, образуя  $\beta$ -карбоксиметилтио- и  $\beta$ -ацетилтиоэтилбензол соответственно; реакция присоединения *p*-тиокрезола к двойным связям дивинилацетилена в соответствии с этим правилом была использована для доказательства строения последнего<sup>16</sup>. В работе<sup>17</sup> было впервые высказано предположение о том, что «аномальная» реакция присоединения тиофенола к стиролу должна отличаться по механизму от присоединения к нему других кислых реагентов, происходящему в соответствии с правилом Марковникова. В частности, из триметилэтилена образуется трет.-амилфенилсульфид, а не изоамилфенилсульфид, как это ошибочно сообщал Познер<sup>13</sup>. В отсутствие катализаторов и при нагревании присоединение тиофенола к тем же олефинам действительно шло аномально. Однако одновременно было показано, что эта реакция тиолов вызывается присутствием перекисных веществ<sup>19, 20</sup>, тормозится антиоксидантами и носит, таким образом, свободнорадикальный характер, как и аномальное гидробромирование олефинов<sup>21, 22</sup>. Однако в отличие от случая с HBr, свободнорадикальное присоединение тиолов инициируется уже самыми минимальными следами перекисей или даже кислородом, а реакция нормального

ТАБЛИЦА I  
Константы кислой диссоциации тиильных соединений RSH

R	$K_a$	Раствор	Темпс- ратура, °C	Метод определения рН *	Ссылки на литературу
Трет.- $C_5H_{11}-$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	Водный	$20 \pm 1$	a	23
Трет.- $C_4H_9-$	$\{ 8,9 \cdot 10^{-12}; 7,3 \cdot 10^{-12}$	»	$20 \pm 1$	b; a	23
$i-C_3H_7-$	$\{ 0,2 \cdot 10^{-12}$	80% Спирто-водный	$20 \pm 1$	b	24
	$2,5 \cdot 10^{-11}$	Водный	$20 \pm 1$	b	25
$n-C_4H_9-$	$\{ 2,21 \cdot 10^{-11}; 1,65 \cdot 10^{-11}$	»	$20 \pm 1$	b; a	23
$n-C_3H_7$	$\{ 0,4 \cdot 10^{-12}$	80% Спирто-водный	$20 \pm 1$	b	24
	$2,26 \cdot 10^{-11}; 1,50 \cdot 10^{-11}$	Водный	$20 \pm 1$	b; a	23
	$2,52 \cdot 10^{-11}; 2,30 \cdot 10^{-11}$	»	$20 \pm 1$	g	26
$C_2H_5-$	$\{ \sim 1,30 \cdot 10^{-11}$	»	$20 \pm 1$	a	27
	$3,16 \cdot 10^{-11}$	»	$20 \pm 1$	b	24
	$1,10 \cdot 10^{-12}$	80% Спирто-водный	$20 \pm 1$	b	25
$HOOCCH_2^{**}$	$\{ 3,98 \cdot 10^{-11}$	Водный	—	b	27
	$3,71 \cdot 10^{-11}; 3,98 \cdot 10^{-11}$	»	$20 \pm 1$	a; b	26
$CH_2=CH-CH_2-$	$1,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-10}$	»	$25 \pm 1$	g	26
$HOCH_2CH(OH)CH_2$	$\{ 2,2 \cdot 10^{-10}$	—	—	a	28
	$3,09 \pm 0,05 \cdot 10^{-10}$	Водный	$25 \pm 1$	a	26
	$3,02 \cdot 10^{-10}$	»	$25 \pm 1$	a	29
	$3,74 \cdot 10^{-10}$	»	$25 \pm 1$	a	26
$HOCH_2CH_2-$	$\{ 3,31 \cdot 10^{-10}; 2 \cdot 10^{-10}$	»	$20 \pm 1$	b; a	27
	$2,32 \cdot 10^{-10}$	»	—	b	25
$C_2H_5OCH_2CH_2-$	$4,15 \cdot 10^{-10}$	»	$25 \pm 1$	a	26
$C_6H_5CH_2-$	$\{ 3,75 \pm 0,18 \cdot 10^{-10}$	»	$25 \pm 1$	b	26
	$1,58 \cdot 10^{-12}$	80% Спирто-водный	$20 \pm 1$	b	24
$NH_2CH_2CH_2-$	$\{ 4,47 \cdot 10^{-9}; 7,97 \cdot 10^{-9}$	Водный	$20 \pm 1$	b; a	27
	$2,52 \cdot 10^{-9}$	»	$25 \pm 1$	a	29
	$5,01 \cdot 10^{-9}$	»	$23 \pm 1$	b	30
	$5,01 \cdot 10^{-9}$	»	$25 \pm 1$	a	29
$HOOCCHCH_2-$	$\{ 2,95 \cdot 10^{-9}$	»	$23 \pm 1$	b	30
$\begin{array}{c}   \\ NH_2 \end{array}$	$4,79 \cdot 10^{-9}$	»	$20 \pm 1$	b; a	27
$C_2H_5OCOCH_2-$	$\{ 1,6 \cdot 10^{-8}$	»	$25 \pm 1$	a	29
	$1,17 \cdot 10^{-8}; 1,11 \cdot 10^{-8}$	»	$25 \pm 1$	b; a	26
$CH_3OCOCH_2-$	$2,40 \cdot 10^{-8}$	»	$20 \pm 1$	a	27
$CH_3COCH_2-$	$1,58 \cdot 10^{-8}$	»	$25 \pm 1$	a	29
H ***	$1,37 \cdot 10^{-8}$	»	$25 \pm 1$	a	26
$p-CH_3C_6H_4$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	»	$25 \pm 1$	b	31
	$9,3 \cdot 10^{-8}$	48% Спирто-водный	$25 \pm 1$	a	32,33
	$3,0 \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$	Водный	$25 \pm 1$	b	26
$C_6H_5-$	$1,66 \cdot 10^{-8} ****$	»	$20 \pm 1$	a	27
	$3,2 \cdot 10^{-7}$	»	—	b	25
	$1,76 \cdot 10^{-8}$	48% Спирто-водный	$25 \pm 1$	a	32,33
	$5,01 \cdot 10^{-9}$	80% Спирто-водный	$20 \pm 1$	b	24
$p-CH_3SO_2C_6H_4-$	$2,69 \cdot 10^{-6}$	48% Спирто-водный	$25 \pm 1$	a	32
$p-NO_2C_6H_4-$	$7,66 \cdot 10^{-6}$	То же	$25 \pm 1$	a	32
$CH_3CO-$	$4,7 \cdot 10^{-4} ****$	Водный	$25 \pm 1$	a	34
$(C_2H_5O)_2P=S$	$\{ 2,40 \cdot 10^{-2}$	7% Спирто-водный	$20 \pm 1$	a	35
	$3,31 \cdot 10^{-3}$	80% Спирто-водный	$20 \pm 1$	a	35
$(i-C_4H_9)_2P=S$	$\{ 1,00 \cdot 10^{-2}$	7% Спирто-водный	$20 \pm 1$	a	35
	$1,55 \cdot 10^{-3}$	80% Спирто-водный	$20 \pm 1$	a	35

\* a — титрометрически (с применением стеклянного электрода); б — вычислено из данных по распределению между водной и масляной фазами; в — определено спектрофотометрически; г — вычислено из газовой растворимости.

\*\* Вторая константа кислой диссоциации, соответствующая ионизации тиильной группы.

\*\*\* Первая константа кислой диссоциации.

\*\*\*\* Эти данные, хотя они и приведены в одной из последних работ <sup>27</sup>, вероятно, ошибочны, так как выпадают из ряда по сравнению с другими значениями  $K_a$  этого тиола.

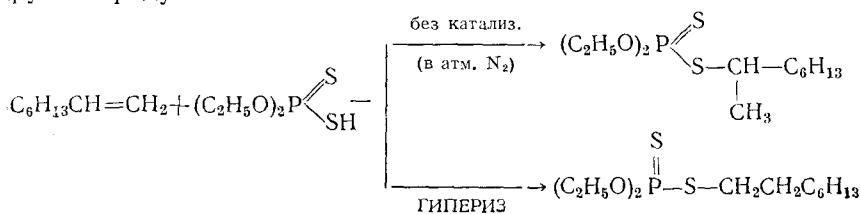
\*\*\*\*\* Для тиоуксусной кислоты имеются только очень старые экспериментальные данные, поэтому приведена  $K_c$ , а не  $K_a$ .

их присоединения к олефинам имеет обычно очень малую скорость, что связано с их невысокой кислотностью.

В табл. 1 мы расположили наиболее часто применяемые тиилы в порядке возрастания их константы кислой диссоциации  $K_a$ , измеренной в водных, либо водно-спиртовых средах<sup>23-35</sup>. Самая низкая кислотность найдена для трет.-алкилиолов; она повышается, оставаясь все же невысокой, к первичным алкилиолам, особенно содержащим  $\beta$ -заместители, становится на три порядка выше для тиолов с  $\alpha$ -кето- или  $\alpha$ -карб-алкоокси-группами и на четыре дня арилтиолов и  $H_2S$ . Тиоуксусная кислота уже представляет кислоту средней силы, а для диалкилдитиофосфорных кислот  $K_a$  сравнима по величине со второй константой диссоциации серной кислоты. В спиртовой среде  $K_a$  приблизительно на два порядка ниже, чем в водной. Вещества с тиильными группами охватывают, таким образом, область кислот с константами диссоциации, изменяющимися почти на десять порядков. Казалось бы, что для некоторых из них следует ожидать успешной конкуренции гетеролитического и гомолитического присоединения, особенно если процесс проводить в присутствии антиоксиданта. Конкуренция этих двух механизмов осложняется, однако, тем обстоятельством, что наиболее кислые тиилы, как будет показано ниже, являются также лучшими поставщиками свободных радикалов, к тому же наиболее реакционноспособных по отношению к олефинам.

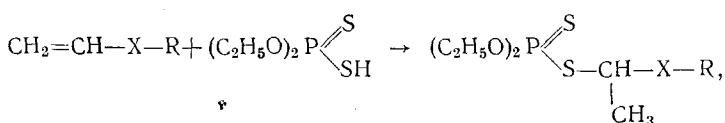
Тем не менее в последнее время, особенно благодаря исследованиям, проведенным в нашей лаборатории, найден ряд примеров автокатализического электрофильного тиилирования этиленовых соединений, имеющих нуклеофильную двойную связь.

Нормальное присоединение алкил- и арилтиолов к алкенам без катализаторов требует жестких условий. Так, в присутствии 5 мол.% гидрохинона, устраняющего гомолитическую реакцию, не наблюдается никакого присоединения тиогликолевой кислоты при комнатной температуре к стиролу или изобутилену<sup>20</sup>. Длительное нагревание при 150° этантиола с пропеном или тиокрезола с тридеценом, не содержащими перекисей, но без внесения антиоксиданта, дает смесь продуктов нормальных и аномальных<sup>19</sup>. Сероводород медленно присоединяется к низшим алкенам в соответствии с правилом Марковникова при нагревании в автоклаве до 150—200°<sup>36</sup>. В этом случае не была исключена, однако, возможность катализа образующимися на стенках автоклава сульфидами металлов, которые, как было показано ранее, вызывают, например, преимущественное образование пропантиола-2 из пропена и H<sub>2</sub>S<sup>37</sup>. Диалкилдитиокислоты фосфора, обладающие высокой кислотностью (табл. 1), способны уже к экзотермическому электрофильному присоединению к олефинам. Так, очищенная диэтилдитиофосфорная кислота дает в атмосфере азота с освобожденным от перекисей октеном-1 87% нормального продукта, в то время как в присутствии гидроперекиси изопропилбензола (ГИПЕРИЗ) образуется с высоким выходом исключительно аномальный аддукт<sup>38, 39</sup>. Олефины, содержащие образовавшиеся при хранении перекиси, дают смесь тех и других продуктов:



Неперегнанные диалкилдитиофосфорные кислоты всегда присоединяются к алkenам нормально благодаря каталитическому действию содержащихся в них следов сернистых соединений фосфора (типа  $P_4S_3$ )<sup>39, 40</sup>. Возможно, что аналогичными примесями вызывалось также нормальное присоединение к алkenам диалкилтетратиокислот фосфора  $(RS)_2PSSH^41$ :

Еще энергичнее, чем в случае алkenов, идет электрофильное тиилирование  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных сульфидов и эфиров<sup>42–46</sup>. Благодаря комбинации высокой кислотности аддэнда и значительной нуклеофильности двойной связи диалкилдитиофосфорные кислоты количественно и экзотермично присоединяются к винилсульфидам и эфирам при смешении реагентов на воздухе с образованием нормальных аддуктов<sup>42–44</sup>:



где  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{S}$ ;  $\text{R}$ =алкил, арил. Аддукты, для которых  $\text{X}=\text{S}$ ,  $\text{R}=\text{Ar}$ , отличаются акарицидным действием и сравнительно малой токсичностью по отношению к теплокровным<sup>44, 46</sup>. Исключительно аномальное присоединение здесь уже не удается осуществить даже в присутствии свободнорадикальных инициаторов. Так, винилэтилсульфид и диэтилдитиофосфорная кислота в присутствии перекиси бензоила (ПБ), динитрила азоизомасляной кислоты (ДИНИЗ) или ГИПЕРИЗ дают смеси 1- и 2-этилтио- $S$ -этилдитиофосфатов<sup>43</sup>. В связи с этим для синтеза 2-этилтиопроизводного (препарат «М-74») и его аналогов, отличающихся высокой инициацией активностью, оказался более удобным метод алкилирования солей диалкилдитиофосфорной кислоты  $\beta$ -хлордиэтилсульфидом<sup>47, 48</sup>. Винилалкиловые эфиры в условиях устранения атмосферного кислорода присоединяют тиоуксусную кислоту преимущественно в соответствии с правилом Марковникова<sup>49</sup>. Реакция является экзотермичной, что еще раз подчеркивает высокую нуклеофильность двойной связи, находящейся под влиянием алкокси-группы. Недавно был также найден первый пример легкой электрофильной реакции тиофенола: его присоединение к виниллактамам идет исключительно с образованием  $\alpha$ -фенилтиоэтиллактамов, ускоряется  $\text{HCl}$  и странным образом тормозится при добавке ДИНИЗ<sup>50</sup>.

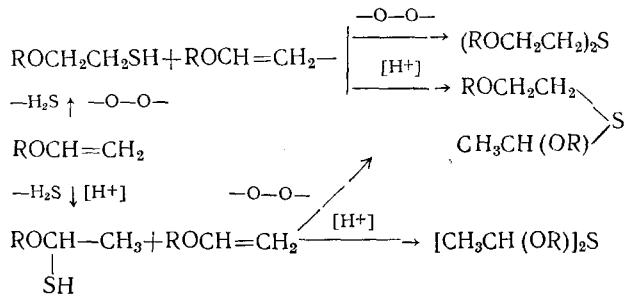
## 2. Тиилирование в присутствии каталитических количеств кислых реагентов

Ионное электрофильное присоединение менее кислых тиилов идет в присутствии каталитических количеств сильных кислот, возможность чего еще недавно ставилась под сомнение в ряде работ, в том числе обзорных<sup>3, 4, 51</sup>.

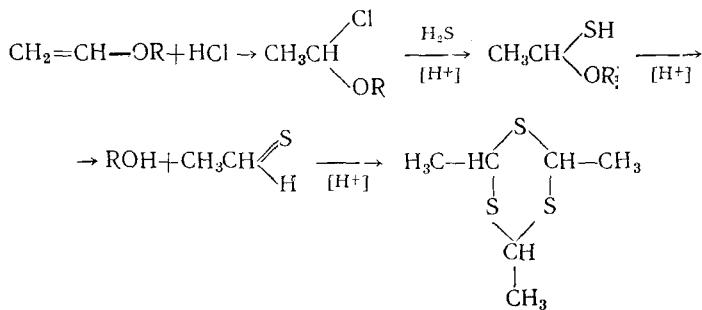
В нашей лаборатории было найдено, что следы  $\text{SO}_2$  вызывают быструю и количественную реакцию жидкого  $\text{H}_2\text{S}$  и винилалкиловых эфиров с образованием нормальных аддуктов<sup>52–54</sup>.

По-видимому, истинным катализатором, приводящим к образованию катиона  $\text{CH}_3\overset{+}{\text{CH}}\text{OR}$ , в этом случае служат полтионовые кислоты, возникающие за счет взаимодействия  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии следов влаги<sup>52, 54</sup>. Возможно, некоторое значение имеет то, что  $\text{SO}_2$  является антиоксидантом и ингибирует конкурирующую свободнорадикальную реакцию. Добавка небольшого количества пиридина полностью нейтрализует действие  $\text{SO}_2$ .

Конкуренция ионного и свободнорадикального присоединения  $H_2S$  к винилалкиловому эфиру выражается особенно ясно, если вести эту реакцию в присутствии каталитических количеств насыщенного раствора  $HCl$  в безводном диоксане, используя газообразный<sup>55, 56</sup> или жидкий<sup>54, 57, 58</sup>  $H_2S$ . Растворенный  $HCl$  вызывает нормальное присоединение, а следы перекиси неуставленного строения, содержащиеся в катализаторе, приготовленном даже из тщательно очищенного диоксана, способствуют аномальной реакции. В результате в реакционной смеси были найдены в различных соотношениях все возможные продукты:



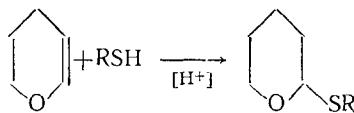
Варьируя условия реакции, и особенно количество катализатора, можно получать либо исключительно аномальные  $\beta,\beta'$ -диалкоксиэтилсульфиды и  $\beta$ -аллоксизантанолы, либо смеси  $\beta,\beta'$ - и  $\alpha,\beta'$ -изомерных сульфидов, либо смеси всех трех изомеров. Состав смесей определялся титрометрически, так как было найдено, что сульфиды и тиолы, содержащие  $\alpha$ -аллокси-группы, в отличие от обычных сульфидов и тиолов количественно расщепляются сулемой с выделением  $HCl$ <sup>54, 59</sup>. Проводя реакцию в сильно кислой среде (например, насыщая охлажденный виниловый эфир сначала  $HCl$ , а затем  $H_2S$ ), получают в качестве основного продукта 1,3,5-триметил, 2,4,6-тритиан, образование которого объясняется следующим образом<sup>60, 61</sup>:



Следы  $SO_2$  вызывают также экзотермическое присоединение к винилалкиловым эфирам алкилтиолов<sup>62</sup> и тиоуксусной кислоты<sup>49</sup> с образованием монотиоацеталей или тиоацилалей. Этот же катализатор был применен для нормального тиилирования винилариловых эфиров, в том числе эфиров галоидфенолов<sup>63-65</sup>.

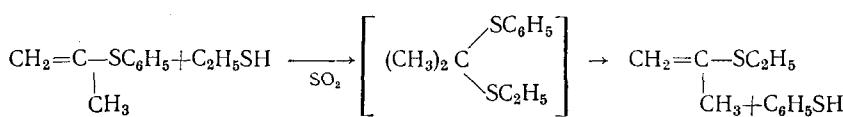
Монотиоацетали рекомендуется также получать из виниловых эфиров и тиолов в присутствии  $SOCl_2$  (0,1—0,2%)<sup>66</sup> или  $\alpha$ -хлорэтилметилового

эфира (1—2%)<sup>67</sup>. Следы HCl в безводной среде вызывают образование  $\alpha$ -алкилтиотетрагидропиранов из дигидропиранов и тиолов<sup>68, 69</sup>:

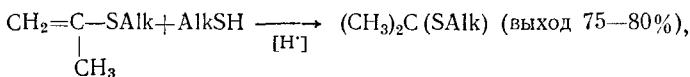


В присутствии трихлоруксусной кислоты или  $\alpha$ -хлорэтилметилового эфира дитиолы дают с дивиниловыми эфирами политиоацетали<sup>70</sup>. Винилэтилсульфид, отличающийся от винилэтилового эфира меньшей нуклеофильностью двойной связи и несколько большим ее сродством к свободным радикалам<sup>43, 71</sup>, образует с этантиолом (следы SO<sub>2</sub>) смесь нормальных и аномальных аддуктов<sup>43, 72</sup>.

Добавка 5% гидрохинона приводит к получению почти исключительно диэтилмеркаптала. 2-Фенилтиопропен при нагревании с этантиолом в присутствии SO<sub>2</sub> реагирует, по-видимому, по следующему уравнению:



Промежуточный тиокеталь выделить не удалось<sup>73, 74</sup>, в то же время в ряду 2-алкилтиопропенов наблюдалась экзотермичная реакция присоединения тиолов под действием следов HCl<sup>73, 75</sup>:



где Alk = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

К этому же типу катализитических реакций относятся и некоторые, описанные главным образом в патентах, процессы тиилирования разветвленных алканов, идущие в присутствии небольших количеств HF, BF<sub>3</sub> и т. д., которые рассматриваются в следующем параграфе.

### 3. Тиилирование в среде сильных кислот и в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса

Электрофильное тиилирование можно осуществить, применяя последовательную обработку алкена значительным количеством сильной кислоты и тиола. В этом случае реакция, по-видимому, протекает через стадию алкилирования с последующим обменом кислотного остатка.

Описан способ синтеза тиолов и сульфидов из алкилсерных кислот<sup>76</sup>. В среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, разбавленной водой либо CH<sub>3</sub>COOH, несимметричные алкены присоединяют тиолы в соответствии с правилом Марковникова, в то время как H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ввиду своей невысокой кислотности, не устраняет аномального присоединения<sup>18</sup>. Синтезом вторичных и третичных тиолов и сульфидов из алканов и циклоалканов в среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> пользовались затем неоднократно. Так, 1-метилциклогексилтиол и 2-метилпентантиол-2 получали, обрабатывая соответствующие углеводороды H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и бензилтиолом с последующим снятием бензильной группы действием Na в жидком NH<sub>3</sub><sup>77</sup>.

Аналогичным способом был получен трет.-тиол из 2,6-диметилоктена-2<sup>78</sup>. В соответствии с правилом Марковникова были присоединены в среде  $H_2SO_4$ : тиогликолевая кислота к ряду терпеновых углеводородов<sup>79</sup>, тиогликолевая кислота и тиофенол к метилциклогексену<sup>80</sup>, меркаптопентанон к несимметричным алкенам<sup>81</sup>.

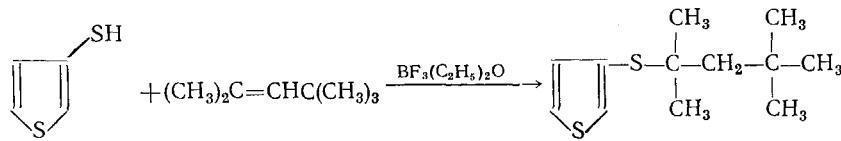
Имеется также ряд преимущественно патентных указаний на возможность проведения реакции между алкенами, терпеновыми и другими углеводородами и  $H_2S$  или тиолами в присутствии  $H_2SO_4$  и других кислых катализаторов ( $P_2O_5$ ,  $ZnO_2$ , бензосульфокислоты); в большинстве случаев строение аддуктов не доказывалось<sup>81–86</sup>. Технический бензол<sup>87</sup> и нефтяные крекинг-дистилляты<sup>88</sup> обогащаются тиолами в процессе рафинирования за счет реакции содержащихся в них  $H_2S$  и олефинов при промывке  $H_2SO_4$ .

Очень большое число патентных сообщений\* посвящено реакциям разветвленных алkenов и  $H_2S$  с применением разнообразных катализаторов алкилирующего типа как гомогенных, так и гетерогенных. Трет.-тиолы, полученные таким путем из дешевого сырья (низшие полимеры пропилен-изобутиленовой фракции нефтяных газов, содержащие  $C_{12}$ – $C_{18}$ ), нашли широкое применение в качестве регуляторов полимеризации для стиролбутадиенового каучука<sup>89</sup>, ингибиторов коррозии, а также исходных для тиоацеталей, дисульфидов и т. д., использующихся в качестве ускорителей вулканизации, добавок к маслам, инсектицидам<sup>90</sup>. Проводя реакцию в небольшом избытке  $H_2S$  (1,5 : 1, 2 : 1 по отношению к алкену) получают преимущественно трет.-тиол, образование же тиоэфира практически не наблюдается. Это, вероятно, связано со значительными различиями в кислотности между трет.-тиолами и  $H_2S$  (табл. 1).

При сравнительно низких температурах (от –70 до 0°)  $H_2S$  в присутствии  $NF$ ,  $BF_3$ , хлоридов и фторидов  $Al$ ,  $Be$ ,  $Zn$ ,  $B$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $Sn$ ,  $Ti$ ,  $Sb$  дает с алкенами втор.- и трет.-тиолы<sup>91, 92</sup>. Жидкий  $H_2S$  и триизобутилен в соотношении ~2 : 1 с добавкой 1,7%  $BF_3$  дают тиолы при пропускании их смеси через стальной змеевик при –30°<sup>93</sup>;  $BF_3$  с добавкой следов  $NF$  вызывает образование трет.-тиолов из алкенов при –40° и ниже<sup>94</sup>. Трет.-тиолы или их смеси с сульфидами получают, пропуская смесь  $H_2S$  и  $BF_3$  через колонку с насадкой из пемзы с одновременным введением алкена<sup>95</sup> или охлаждая их смесь в закрытой склянке. В качестве катализаторов рекомендуются: 80%-ная водная  $NF$  (в этом случае описан непрерывный процесс<sup>96</sup>), а также комплексы  $BF_3$ , например,  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ ,  $BF_3 \cdot H_2O$ ,  $BF_3 \cdot H_3PO_4$ <sup>97–101</sup>. К тетрамерам пропилена  $H_2S$  присоединяются при 0–5°, добавляя 5–15%  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ ,  $BF_3 \cdot CH_3COOH$ ,  $BF_3 \cdot C_2H_5OH$ <sup>102</sup> (или в присутствии  $BF_3 \cdot H_2O$ , образующегося при введении в реакцию увлажненного  $H_2S$ <sup>103</sup>); а тиогликолевую кислоту или ее эфиры — при действии  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$  или  $BF_3$ <sup>104</sup>. Взаимодействие алкенов с тиолами при обработке жидкой  $NF$  предложено применять для обессеривания нефтяных фракций<sup>105</sup>.

В других патентах<sup>106–115</sup> рекомендуется применять разнообразные катализаторы типа  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$  и др. Так, подробно обсуждаются различные факторы, влияющие на реакцию  $H_2S$  с алкенами в присутствии  $AlCl_3$  или  $AlCl_3$  в смеси с безводным  $HCl$ <sup>106–108</sup>. При 0°  $H_2S$  и триизобутилен дают в присутствии этого катализатора трет.-додекантиол; при 50–80° за счет деполимеризации образуются трет.-бутан- и изооктантиолы<sup>109</sup>.  $AlCl_3$  в безводной среде полностью нейтрализует действие содержащихся в реакционной среде перекисей алкенов при их реакциях с  $H_2S$ , первичными и вторичными тиолами<sup>110</sup>.

$AlCl_3$ ,  $BF_3 \cdot HF$ ,  $CuCl$  и т. д. вызывают образование сульфидов из алkenов и алкил- или арилтиолов при эквимолярных соотношениях реагентов и образование алканов, если применяется избыток тиола<sup>111</sup>. В присутствии  $AlCl_3$  или  $BF_3$  тиофенолы или тиокрезолы присоединяются по правилу Марковникова к обеим двойным связям 2,5-диметилгексадиена-2,6<sup>112</sup>, а эфират трехфтористого бора вызывает следующую реакцию 3-тиофентиола с дизобутиленом<sup>113</sup>:



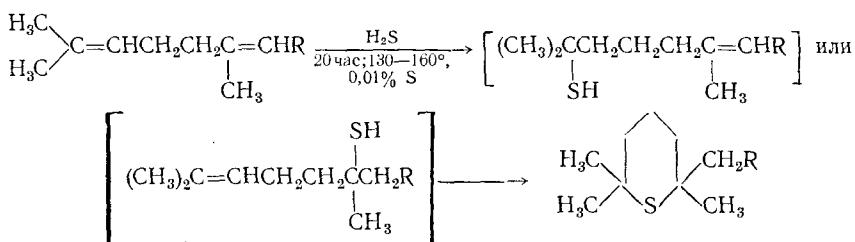
\* Мы цитируем здесь наиболее существенные из этих патентов.

При действии сильных льюисовских кислот значительно легче тиилируются алкены с разветвленной цепью, нежели нормальные первичные алкены, что, очевидно, вызвано электронодонорным эффектом алкильных групп. Так, при пропускании вместе с  $H_2S$  через колонку с насадкой (катализатор  $HF$  или  $BF_3$ ), этилен дает 17,7%  $C_2H_5SH$  и 1,3%  $(C_2H_5)_2S$ , а триизобутилен на 75% превращается в  $C_{12}H_{25}SH$ <sup>116</sup>. Эти различия в реакционной способности позволяют использовать взаимодействие  $H_2S$  со смесями алкенов для отделения трет.-алкенов (образующих трет.-тиолы) от первичных и вторичных, которые в условиях опыта не реагируют<sup>117</sup>. Сульфоновые кислоты с  $C_{12}$ — $C_{18}$  вызывают при 30—60° образование до 98% трет.-тиолов из  $H_2S$  и трет.-алкенов, в то время как первичные алкены реагируют лишь при 100—120° и дают сульфиды<sup>118</sup>.

#### 4. Тиилирование в присутствии элементарной серы

Джонс и Рейд показали, что тиолы и  $H_2S$  присоединяются к алкенам в соответствии с правилом Марковникова при нагревании с элементарной серой (150—180°, 10—15% S)<sup>19</sup>. Еще лучше применять в качестве донора серы этилтетрасульфид, легко смешивающийся с органическими веществами. В этих условиях низшие алкены (этилен, пропилен) давали с  $H_2S$  главным образом сульфиды и мало тиолов, изобутилен и циклогексен — преимущественно тиолы, а тиофенол присоединялся к любым алкенам в соответствии с правилом Марковникова<sup>19</sup>. В дальнейшем этот метод был использован многими исследователями. Так, при нагревании этантиола с аллиловым спиртом в запаянной трубке (120°, 67 час., 2% S) основным продуктом был 2-оксиэтилизопропилсульфид (59%); одновременно получено 5% аномального 3-окси-*n*-пропилэтилсульфида<sup>119</sup>. Нагревание же этого спирта с монотиоэтиленгликолем или тиофенолом (3% S) привело к образованию исключительно нормальных аддуктов<sup>120, 121</sup>. На основе смесей изомерных разветвленных алканов и  $H_2S$  (180°, 10—20 час., 2—3% S) получены соответствующие трет.-додекантиолы — модельные регуляторы полимеризации<sup>122</sup>.

Сера, однако, не катализирует присоединения  $H_2S$  к более разветвленному додецилену (триизобутилену Бутлерова<sup>99</sup>). В присутствии S (или  $Al_2S_3$ )  $H_2S$  присоединяется к циклогексену и терпенам — дигидромирцену и гераниолену<sup>123</sup>, в последнем случае реакция сопровождается циклизацией аддуктов:



Нормальные аддукты с  $H_2S$  в присутствии S дают также натуральный каучук, что важно для выяснения природы процессов, сопутствующих его вулканизации<sup>123</sup>.

Возможно, что катализ серой в этих реакциях напоминает по механизму действие иода в процессах гидрогалоидирования олефинов<sup>4</sup>. Несомненно, однако, что важную роль играет способность серы ингиби-

вать радикальные процессы и подавлять таким путем аномальное присоединение.

К реакциям, рассмотренным выше, примыкает тиилирование олефинов, катализированное серой в присутствии оснований (аммиак, гидразин, амины), которое, судя по патентным данным, можно использовать как для получения серусодержащих полимерных продуктов, так и для вулканизации резин<sup>124</sup>. На примере циклогексена и 2-метил-пентена показано, что разветвленные углеводороды реагируют с серой и диэтиламином, образуя трет.-сульфиды и дисульфиды; предполагается, что реакция идет через полярный комплекс  $[NH_2(C_2H_5)_2]^+SH^-$ , получающийся из амина и возникшего при реакции  $H_2S$ <sup>77</sup>. Преимущественное присоединение  $H_2S$  по правилу Марковникова к разветвленным олефинам является основной стадией, определяющей течение реакции Вильгеродта (получение амидов кислот из кетонов, алкоголов, альдегидов, алканов при действии аммонийсульфида — полисульфида)<sup>125</sup>.

## 5. Тиилирование в присутствии гетерогенных катализаторов

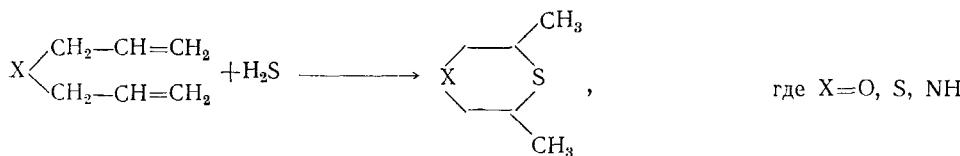
Механизм реакций, которые будут рассмотрены в этом параграфе, еще более неясен. Интерес этих сведений, преимущественно патентного характера, заключается в технической ценности ряда разработанных процессов. Как катализаторы для тиилирования алканов рекомендовались в разное время силикагель, фуллерова земля<sup>126—128</sup>, сульфиды металлов (в комбинации с водоотнимающими средствами<sup>129</sup>). Над сульфидами Ni, Fe, Co при 35—200° и повышенном давлении тиолы реагируют с алкенами, образуя преимущественно трет.-сульфиды, превращающиеся в алканы в избытке тиола<sup>130</sup>.  $WS_2$  и  $MoS_2$  вызывают легкое присоединение  $H_2S$  и  $H_2Se$  к алкенам<sup>131</sup>. Исследована термодинамика реакции  $H_2S$  с этиленом и пропиленом над  $NiS$  на силикагеле, Ni на кизельгуре,  $H_3PO_4$  на кизельгуре в интервале 200—300°<sup>37</sup> и  $H_2S$  с дизобутиленом в присутствии силиковольфрамовой кислоты при 230—240°<sup>132</sup>. Реакция  $H_2S$  с непредельными газами крекинга над катализатором, содержащем  $H_3PO_4$  на кизельгуре при повышенных температуре и давлении, рекомендуется для удаления  $H_2S$  из этих газов; одновременно образуются ценные серусодержащие соединения<sup>133</sup>. Этот же катализатор вызывает связывание значительных количеств  $H_2S$  смесями жидких непредельных углеводородов с образованием тиолов, сульфидов и других сернистых соединений; несколько более слабое действие оказывает тавтимановская глина из района Второго Баку. Предполагают, что эти реакции родственны процессам, происходящим в нефтяных горизонтах<sup>134</sup>.

Реакция  $H_2S$  с разветвленными алкенами  $C_{12}$ — $C_{18}$  над гетерогенными катализаторами легла в основу промышленного производства регуляторов полимеризации типа трет.-додекантиола<sup>135</sup>. В зарубежных патентах указывается, что наилучшим катализатором является силикагель, активированный небольшой добавкой окиси алюминия<sup>97, 136, 137</sup>, или активированный кислотами монтмориллит<sup>138</sup>; можно вести реакцию в присутствии  $SiO_2$  и малых количеств окисей металлов 3-й и 4-й групп<sup>136</sup>; приводятся данные по усовершенствованию процесса путем уменьшения деполимеризации разветвленных углеводородов, улучшения метода выделения тиолов или очистки исходных алканов<sup>136, 137, 139</sup>. Предложен непрерывный метод синтеза тиолов из  $H_2S$  и гомополимеров пропиlena с алюмосиликагелем, взвешенным в жидкой смеси реагентов<sup>140</sup>. Жидкий  $H_2S$  присоединяется к тетраметру пропиlena с образованием до 70% додекантиола при 120° в присутствии алюмосиликатного катализатора, который должен содержать не менее 9—11%  $Al_2O_3$ <sup>141</sup>. Под действием катализатора Суперфильтроль  $H_2S$  реагирует с 3- и 4-винилциклогексенами, образуя моновинилциклогексантиолы, способные к полимеризации и сополимеризации; их также можно применять в качестве регулятора<sup>142</sup>.

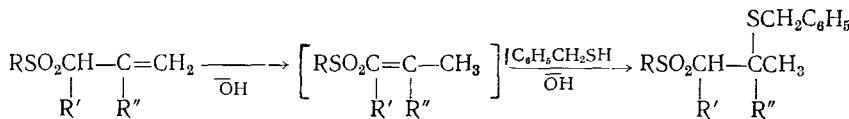
## 6. Тиилирование в присутствии оснований

Работ, в которых тиилирование этиленов, имеющих электронодонорные заместители, рекомендуется проводить в присутствии оснований, сравнительно немного.

Было показано, что длительное нагревание диаллилового эфира и  $H_2S$  с дибутиламином приводит наряду с образованием полимерных веществ к получению 2,6-диметил-тиоксана с выходом 43%<sup>143</sup>. В аналогичных условиях соответствующие гетероциклы образуются при взаимодействии  $H_2S$  с метилаллиловым эфиром, диаллиламином<sup>143</sup> и диаллилсульфидом<sup>144</sup>:



По-видимому, в этих примерах присоединение осуществляется в соответствии с правилом Марковникова\*. Сульфоны с аллильными группами также легко реагируют в щелочной среде как бы по правилу Марковникова не только с тиолами и  $H_2S$ , но также с водой, аммиаком<sup>145-147</sup>. Однако при этом под действием щелочи предварительно происходит аллильная изомеризация в изопропенилсульфоны, которые затем присоединяют нуклеофильные реагенты в  $\beta$ -положение к электрон-оттягивающей сульфонильной группе:



где  $R=CH_2CH=CH_2$ ,  $C_6H_5CH_2$ ;  $R'$  и  $R''=H$  или  $CH_3$ .

Указано, что реакции тиилирования любых этиленовых соединений якобы катализируются основаниями вне зависимости от природы заместителя, стоящего у двойной связи. Так, рекомендуется присоединять  $H_2S$  к различным  $R-\text{CH}=\text{CH}_2$  и  $\text{ROCH}=\text{CH}_2$  (где  $R$  — водород, алкил, арил, гетероциклический радикал, карбалькоокси-, эфирная или нитрильная группа) при нагревании и добавке щелочей, окисей металлов, ацетатов и других основных катализаторов<sup>148, 149</sup>. В аналогичных условиях получают аддукты тиолов с винилкетонами, простыми и сложными виниловыми эфирами ( $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ,  $C_6H_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ ,  $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ )<sup>150</sup>. Указывается, что щелочи якобы ускоряют реакцию между тиолами и  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными сульфидами с образованием соединений  $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{SR}'$ <sup>151</sup>. Присоединяя  $H_2S$ <sup>152</sup> и тиофенолы<sup>153</sup> к 2-винилпиридинам, получают соответствующие  $\beta$ -(2-пиридин)-этилсульфиды. Реакция происходит самопроизвольно, но добавка пиперидина или «Тритона Б» вызывает ее ускорение. Утверждают, что Тритон Б является универсальным катализатором для присоединения тиолов к любым этиленам<sup>154</sup>. Было доказано, что при реакции аллилового спирта с бензилтиолом как в присутствии ПБ, так и Тритона Б образуется тот же аномальный аддукт —  $\beta$ -бензилтиоэтанол<sup>155</sup>. Аллилхлорид

\* Однако в этих работах отсутствует строгое доказательство строения аддуктов.

и 2-меркаптопентанон в присутствии  $K_2CO_3$  также реагируют аномально<sup>156</sup>.

Во всех этих случаях тиил в присутствии щелочи, вне зависимости от строения олефина, присоединялся к концевому углеродному атому двойной связи. Вместе с тем в приведенных работах не делалось попыток освободить реагенты от перекисей или исключить из реакционной среды кислород. Вероятно, поэтому, что если в случае непредельных соединений, содержащих электронодонорные группы, имел место истинный катализ щелочами, то при наличии электронодонорных заместителей в действительности наблюдалось катализированное перекисями свободнорадикальное присоединение, которому щелочь не мешала. Прямое доказательство этому содержится в наших работах по свободнорадикальному присоединению  $H_2S$  и тиолов к виниловым эфирам и сульфидам, которые подробнее будут рассмотрены ниже.

Таким образом, в литературе нет проверенных данных, позволяющих утверждать, что щелочи являются универсальными катализаторами для реакций тиилирования олефинов.

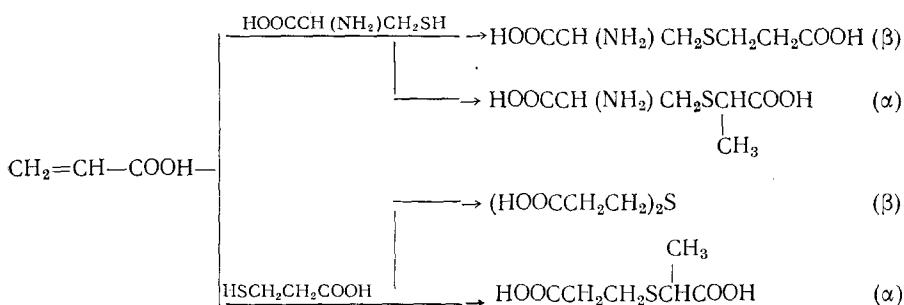
## II. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЕ ТИИЛИРОВАНИЕ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ГРУППЫ

### 1. Общие условия и механизм реакции

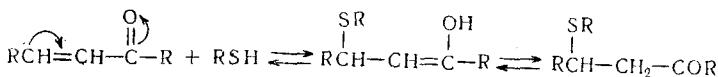
Электронотягивающие группировки, как известно, активируют двойную связь по отношению к нуклеофильной атаке. Поэтому тиилы легко присоединяются к соединениям, содержащим такую группировку, преимущественно в присутствии основных, а иногда и кислых катализаторов (последнее — если X содержит карбонильную, карбоксильную или карбалкоильную группу). В качестве оснований применялись: щелочи ( $NaOH$ ,  $KOH$ ), амины (чаще всего пиперидин, триэтил- или диэтиламин), триметилбензиламонийгидроксид-(Тритон Б), алкоголяты, тиоляты, ацетат  $Na$ , безводный поташ. Из кислот чаще всего использовалась  $HCl$  или ее смесь с  $CH_3COOH$ . В отдельных случаях применялись нейтральные вещества (например,  $CuS$ ). Высокая нуклеофильность тиильных ионов благоприятствует быстрому течению тиилирования, которое обычно удается провести количественно в среде воды или спирта, причем ни гидратации двойной связи, ни присоединения по ней спирта не наблюдается. Так, реакция избытка додекантиола в разбавленных спиртовых растворах с акрилонитрилом,  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными эфирами кислот, альдегидами и кетонами в присутствии Тритона Б предложена для количественного определения этих соединений; обратное титрование тиола проводят иодометрически или амперометрически<sup>157</sup>.

Тиильный остаток при реакциях с этими олефинами обычно вступает в  $\beta$ -положение к заместителю с образованием  $RSCH_2CH_2X$ , т. е. порядок присоединения регулируется направлением поляризации двойной связи\*. Однако метакриловая кислота дает с цистеином, тиогликоловой и тиогидракриловой кислотами исключительно  $\beta$ -аддукты<sup>159</sup> только при ( $pH > 7$ ); в кислой среде ( $pH \sim 5$ ) появляется небольшое количество изомеров, содержащих тиил в  $\alpha$ -положении<sup>160, 161</sup>.

\* Для веществ с «активированной»  $C=C$ -связью не имеет смысла говорить о присоединении «против правила Марковникова», так как это правило применимо только для этиленов с электронодонорными заместителями<sup>158</sup>.

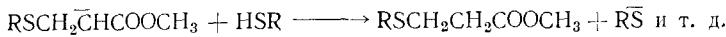
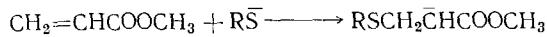


Считают, что это вызвано снижением селективности присоединения при переходе от сильно полярного акрилатного иона (щелочная среда) к значительно менее диссоциированной карбокси-группе (кислая среда)<sup>160, 161</sup>. Возможно, что в дальнейшем будут найдены и другие аналогичные примеры. Однако в щелочной среде не следует ожидать никаких отклонений от правила  $\beta$ -присоединения. Тиилирование  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений, по-видимому, имеет характер обратимого 1—4-присоединения с участием их енольной формы<sup>12, 162</sup>.



Действительно, соответствующие аддукты способны вновь диссоциировать на компоненты в сильно щелочной среде<sup>162</sup>. Эти представления были перенесены и на другие группы соединений —  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные нитросоединения, нитрилы, сульфоны, для которых также наблюдается обратимое расщепление аддуктов в щелочных средах.

Позже было предположено, что нуклеофильное присоединение тиолов имеет анионно-цепной механизм, например<sup>163</sup>:

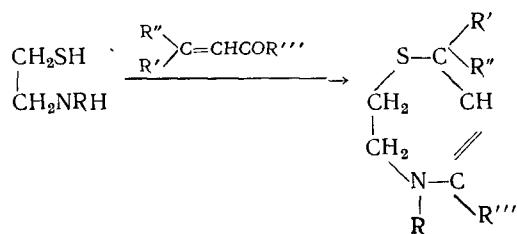


С реакцией нуклеофильного присоединения может конкурировать анионная полимеризация, как обнаружено при взаимодействии избытка винилэтилсульфона с тиофенолом в присутствии Тритона Б<sup>164</sup>.

Рассматриваемые соединения дают обычно одинаковые продукты  $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  при их тиилировании как в гетеролитических, так и в гомолитических условиях. Однако ионные реакции (особенно в щелочной среде) отличаются экзотермичностью и дают аддукты с высоким выходом, в то время как свободнорадикальные требуют более жестких условий и часто осложняются образованием теломеров. Поэтому для целей синтеза чаще используются реакции в присутствии ионных катализаторов, которые и будут рассмотрены ниже.

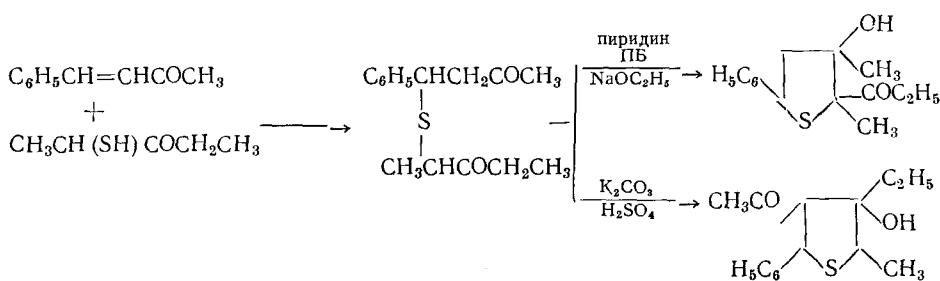
## 2. Тиилирование $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кетонов

Познер показал, что в среде  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в токе сухого  $\text{HCl}$ , тиолы легко присоединяются к  $\text{C}=\text{C}$ -связи сопряженных кетонов; вместе с тем способность к образованию меркаптатов ослаблена, особенно если рядом с кето-группой имеется арил<sup>11, 12</sup>. Значительно удобнее присоединять тиолы к двойной связи ненасыщенных кетонов, применяя основные катализаторы — этилат  $\text{Na}$  или пиперидин, так как в этих условиях меркаптаты не образуются<sup>165</sup>. С высоким выходом были получены аддукты из тиолов и замещенных винилкетонов; замещенные дивинилкетоны давали ди- и моно-аддукты<sup>165</sup>. Разнообразные  $\beta$ -алкил-(арил)тиокетоны, полученные при катализе пиперидином из винилметилкетона, окиси мезитила, бензаль- и дibenзаль-ацетона, бензаль-ацетофенона, форона и разнообразных тиолов были предложены в качестве антиоксидантов нового типа для жиров, масел и углеводородов<sup>152, 166, 167</sup>. К винилметилкетону присоединяется  $\text{H}_2\text{S}$  и дитиоэтиленгликоль<sup>152</sup>. Показано, что первичные тиолы, особенно содержащие полярные группы, реагируют значительно легче, чем третичные. Окись мезитила экзотермично присоединяет бензилтиол<sup>146</sup>, винилметил- и фенилкетоны — этантиол<sup>168</sup>, винилметилкетон — 2-тенилтиол<sup>169</sup> (катализатор металлический  $\text{Na}$ ). Винилметилкетон количественно присоединяет тиолы в присутствии Тритона Б<sup>154</sup>. *n*-Додекантиол экзотермично реагирует с окисью мезитила при пропускании тока сухого  $\text{HCl}$ <sup>170</sup>. К веществам ряда окиси мезитила меркаптамин и его производные присоединяются без катализаторов с последующей циклизацией аддуктов<sup>171, 172</sup>:



где  $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R', R'' = \text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{CH}_3$ .

Тиогликолевая кислота и *p*-тиокрезол реагируют с бензаль-ацетоном и бензаль-ацетофеноном при действии  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ <sup>162</sup>, а 2-меркаптопентанон образует с бензаль-ацетоном различные продукты циклизации первоначального аддукта, в зависимости от использованного катализатора<sup>173</sup>.

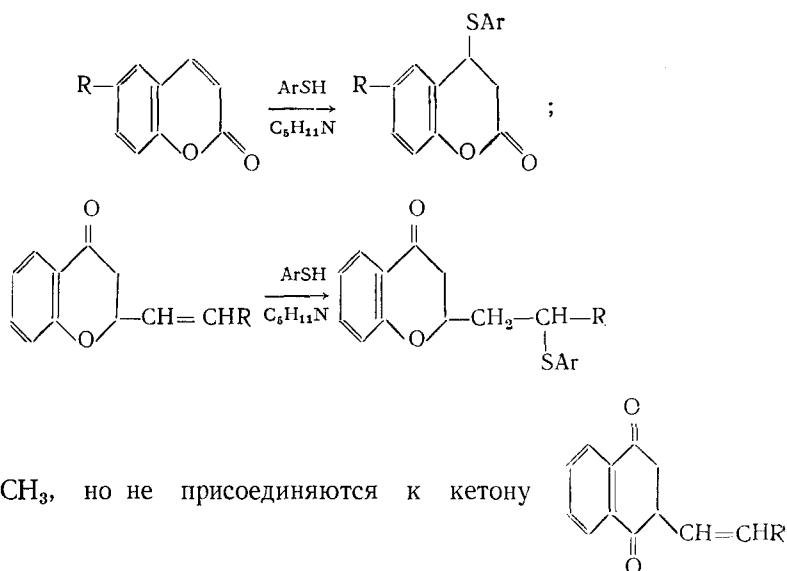


Некоторые из аддуктов, полученных на основе замещенных халько-нов  $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{R}'$  и алкил- или арилтиолов имели противотуберкулезное действие (катализаторы:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ <sup>174</sup>, пиперидин<sup>175</sup>, пи-

ридин или диэтиламин<sup>176</sup>; в присутствии HCl присоединение не шло). Аминотиолы  $(C_2H_5)_2N(CH_2)_nSH$  ( $n=2, 3$ ) реагировали в виде хлоргидратов при кипячении<sup>175</sup>. 4-Диметиламино-4-хлорхалькон присоединялся к 2-тиокрезолу в присутствии пиперидина, реакция же между хальконом и 2-хинолинтиолом не шла, так как более высокая основность аддента сдвигала равновесие в сторону, затрудняющую образование продукта присоединения<sup>177, 178</sup>.

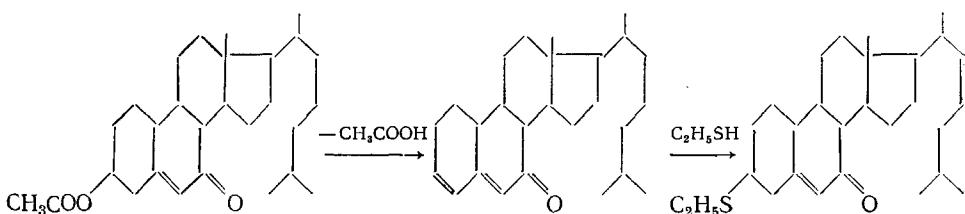
Зашита тиильной группы тиофенолов путем их присоединения к 3-нитрохалькону с последующим введением в ядро электрофильных групп и затем расщеплением тригидратом  $Pb(OOCCH_3)_2$  использовалась для синтеза недоступных другим способом бромированных и ацилированных тиофенолов<sup>179</sup>. Такой метод защиты не применим для *o*-аминотиофенола, так как его аддукт с хальконом легко циклизуется<sup>180</sup>. Из тиофеновых аналогов хальконов таким способом получены разнообразные гетероциклические соединения<sup>181</sup>.

Гексаметилендитиол и дibenзальцетон в бензольном растворе при катализе пиперидином или в эмульсионных условиях дают высокомолекулярные продукты с элементарным звеном  $[-S(CH_2)_6SCH(C_6H_5)-CH_2COCH_2CH(C_6H_5)-]$ <sup>182, 183</sup>. Арилтиолы образуют физиологически активные аддукты с 6-метилкумарином, а также с являемымся винилогом хальконов 2-стирилхромоном:

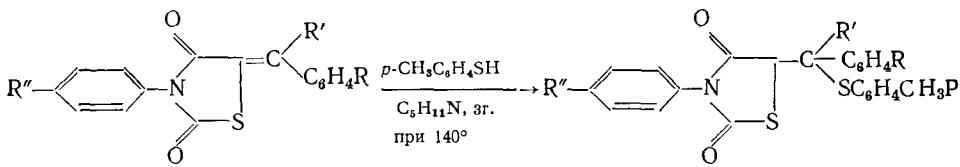


где  $R=H, CH_3$ , но не присоединяются к кетону

—винилогу  $ArCOCH_3$ <sup>184</sup>. К сопряженным стероидным кетонам—7-кетохолестерилацетату или 3,5-холестадиен-ону-7 этантиол присоединялся в смеси уксусной и соляной кислот в положение 1—6, образование же ожидаемого меркапталя не происходило<sup>185</sup>:

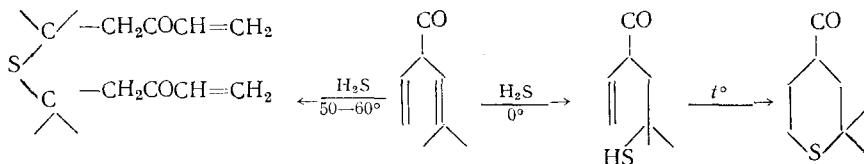


Экзоциклическая двойная связь замещенных 2,4-тиазолидиндионов легко реагировала с тиокрезолом<sup>186</sup>:

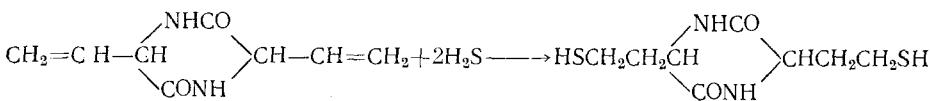


Присоединение  $H_2S$  в присутствии аммиака в спиртовой среде к карбону с образованием кристаллического «гидросульфида» было замечено еще в 1849 г.<sup>187</sup> и затем использовалось для выделения этого и родственных ему ненасыщенных терпеновых кетонов из эфирных масел<sup>187–191</sup>. Полученные кристаллические кетосульфиды регенерируют исходный кетон при кипячении со спиртовой или водной щелочью.

Назаров, Кузнецова и Гурвич присоединили  $H_2S$  к окиси мезитила и метоксикетонам  $CH_3OC(CH_2)_2COCH=CH_2$  (Alk) при катализе ацетатом Na в спиртовой среде;  $\beta$ -кетотиолы получены с выходом 10–50%, кетосульфиды не образовывались<sup>192</sup>. 2-Меркаптопентанон получали, конденсируя  $H_2S$  в охлажденный эфирный раствор окиси мезитила, содержащий  $N(C_2H_5)_3$ <sup>193</sup>. Еще проще пропускать  $H_2S$  в кипящий<sup>194</sup> или охлажденный до  $-15^\circ$ <sup>195</sup> щелочно-спиртовый или хлороформенный раствор окиси мезитила, содержащий  $N(C_2H_5)_3$ <sup>196</sup>. Присоединяя  $H_2S$  в присутствии ацетата Na или  $NH_3$  к дibenзальзальцетону<sup>197</sup>, бензальмезитилоксиду<sup>198</sup> или форону<sup>194</sup>, наблюдали образование продуктов циклизации типа замещенных тетрагидро- $\gamma$ -тиопиранонов. Назаров и Кузнецова показали, что к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону  $H_2S$  присоединяется только по замещенной винильной группе (при катализе ацетатом Na в водном этаноле, в безводной среде реакция не идет); образуются, в зависимости от условий опыта, непредельный кетотиол, продукт его циклизации или непредельный кетосульфид<sup>199</sup>:



В аналогичных условиях из гомологов дивинилкетона общей формулы  $R-CH=C(R)COCH=CHCH_3$  была получена гамма тетрагидротиопиранонов, в том числе бициклические, для которых изучена стереоизомерия<sup>200</sup> \*. Из винилметилкетона получали смесь  $\beta$ -кетотиола и  $\beta$ -кетосульфида в присутствии пиридина или 1%  $NaOCH_3$  при температурах ниже  $10^\circ$ <sup>202</sup>. Дикетопиразиновое кольцо вызывает настолько сильную поляризацию прилегающих связей, что дивинилдикетопиразин реагирует с  $H_2S$  при  $0^\circ$  в спиртовом растворе, содержащем 1%  $CH_3COOH$ , по следующему уравнению<sup>203</sup>:



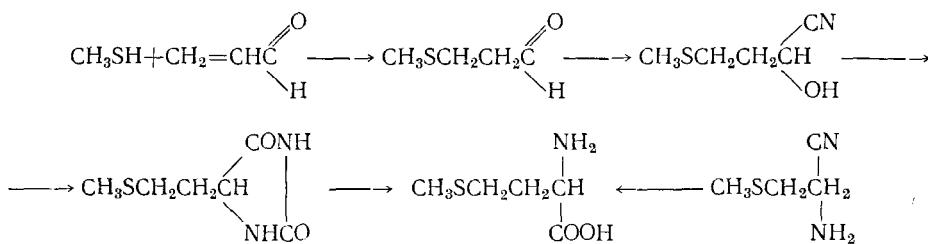
Реакция несомненно гетеролитическая, так как в таком же направлении присоединяются не только  $H_2S$  и  $HBr$ , но и  $HCl$ .

\* В работе<sup>200</sup> исходные кетоны трактовались как гомологи винилаллилкетона; позже было доказано, что они имеют строение замещенных дивинилкетонов<sup>201</sup>.

### 3. Тиилирование $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных альдегидов

Было найдено, что акриловый альдегид при действии  $ZnCl_2$  в  $CH_3COOH$  дает с этантиолом  $\alpha,\alpha,\gamma$ -трис этилтиопропан наряду с небольшим количеством  $\beta$ -этилтиопропанала<sup>204</sup>.

В последующие годы присоединение тиолов к акролеину привлекло внимание многих исследователей как один из простейших путей синтеза тиоламинокислот, близких к продуктам распада пенициллина. *d,l*-Метионин, находящий применение как полезная добавка к корму молочного скота и птицы, был получен следующим путем<sup>205, 206</sup>:



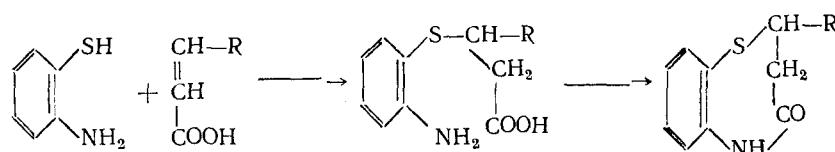
Присоединение метантиола проводили в присутствии следов  $N(C_2H_5)_3$ <sup>205</sup>,  $Cu(OOCCH_3)_2$ <sup>206</sup>, гидроперекисей, перекисей и ингибиторов полимеризации<sup>207</sup>, диметиланилина<sup>208</sup>; 3-Метилтиопропаналь получали также в паровой фазе непрерывным методом<sup>209</sup>. По аналогичной схеме из акролеина и соответствующего тиола (катализатор  $N(C_2H_5)_3$ ) получены этионин, S-бензилгомоцистеин<sup>210</sup>. Реакция акролеина с тиолами катализируется также амберлитом IRA-400 в основной форме<sup>211</sup>, пиперидином<sup>212</sup>, диметиланилином<sup>213</sup> или смесью пиперидина и органических кислот<sup>214</sup>. Аналогичные синтезы осуществлены, исходя из кротонового и  $\beta$ -метилкротонового альдегидов, что привело в конечном счете к получению соответствующих  $\alpha$ -аминоалкилтиокислот<sup>210</sup>. К кротоновому альдегиду бензилтиоуксусной кислоте при  $+50^\circ$  присоединяется самопроизвольно, а в интервале от  $-50$  до  $-0^\circ$  используются основные катализаторы<sup>215</sup>. В качестве общего метода рекомендуется постепенное внесение непредельного соединения ( $\alpha,\beta$ -ненасыщенного альдегида, кетона, нитрила или галоидопроизводного) в растворитель, содержащий тиол и катализатор ( $N(C_2H_5)_3$ , пиридин, пиперидин), с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше  $10-20^\circ$ <sup>216</sup>. Катализатором для реакции тиолов с акролеином и кротоновым альдегидом служит также Тритон Б<sup>154, 217</sup>. При действии  $N(C_2H_5)_3$  из кротонового альдегида и этантиола образуется 3-эттилтиобутаналь (выход 60%), реакция экзотермична, в то время как в среде  $CCl_4$  в присутствии безводной  $HCl$  получен 1,1-диэтилтиобутен-2, т. е. присоединение по двойной связи не происходит<sup>218</sup>. Алкил- и арилтиолы реагируют с кротоновым и коричным альдегидами при действии небольшого количества  $Na$ , растворенного в тиоле<sup>219</sup>, а меркапто-пентанон — в присутствии  $K_2CO_3$ ; в последнем случае аддукты циклизуются с образованием 2,5-замещенных 2-пропионилтетрагидрофенов<sup>173</sup>. Кротоновый альдегид медленно присоединяет  $H_2S$  в присутствии Тритона Б, образуя главным образом  $\beta$ -тиобутаналь<sup>220</sup>.

### 4. Тиилирование $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кислот и их эфиров

Тиофенол и этантиол реагируют с акриловой, коричной,  $\alpha$ -фенил- и  $o, m, p$ -нитрокоричными кислотами при многодневном стоянии в растворе  $CH_3COOH$ . В этих условиях этантиол не присоединяется к фуруракриловой,  $\alpha$ -метилкоричной кислотам и эфирам коричной кислоты<sup>221</sup>.

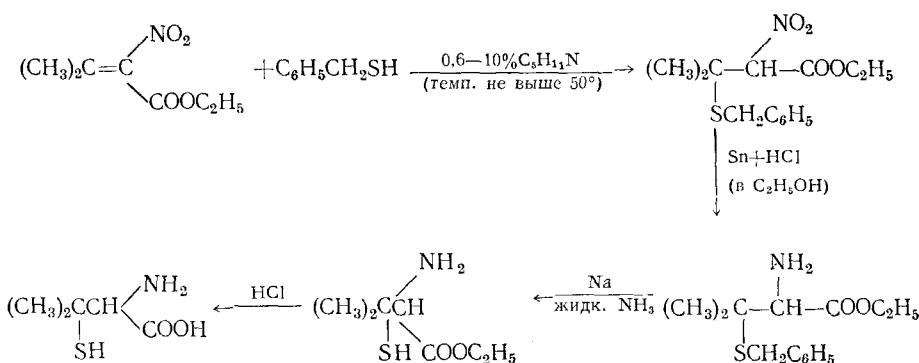
Нуклеофильные реакции тиолов с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кислотами и эфирами идут более вяло, чем с кетонами и альдегидами, но все же часто имеют экзотермический характер. Пиперидин катализирует присоединение тиолов к метиловому эфиру коричной кислоты<sup>222</sup>, Тритон Б дает наилучшие выходы  $\beta$ -алкилтиопропионатов из этилакрилата; мень-

ший выход получен в присутствии безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или 2-оксиэтиламмонийгидроксида<sup>154</sup>. Для количественного присоединения алкилтиолов к метилакрилату были применены: Тритон Б<sup>163</sup>,  $\text{Na}$ , растворенный в тиоле<sup>168</sup>,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ <sup>170</sup>. 2-Меркаптопентанон легко реагирует с водными растворами солей акриловой и кротоновой кислот, а в присутствии безводного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с их эфирами, но не присоединяется к эфиру коричной кислоты и свободным кислотам<sup>173</sup>. Аддукты  $\alpha$ -аминотиофенола с акриловой и другими ненасыщенными кислотами, образующиеся при нагревании реагентов в атмосфере  $\text{CO}_2$ , легко отщепляют воду с образованием лактамного кольца<sup>223</sup>:



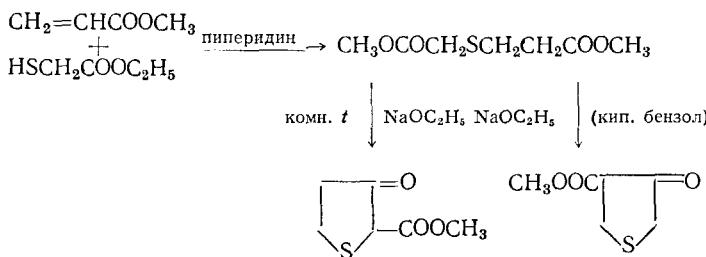
Кристаллические диметилфенилтиопропионовые кислоты, полученные в водно-щелочных растворах из акриловой кислоты и изомерных тиоксиленолов<sup>224</sup>, а также  $\beta$ -бензоил- $\alpha$ -алкилтиопропионовые кислоты, образующиеся в сходных условиях из бензоилакриловой кислоты и различных тиолов<sup>225</sup>, можно использовать для целей идентификации.  $\beta$ -Ацетилакриловая кислота дает с тиогликолевой кислотой в присутствии кислых или основных катализаторов, а также просто при смешении реагентов, 2-карбоксиметилтиоловую кислоту<sup>226</sup>.

У  $\beta,\beta$ -диметилакриловой кислоты двойная связь несколько более пассивна по сравнению с акриловой кислотой; так,  $\text{H}_2\text{S}$  реагирует с ней лишь на 20% за 15 час. при 120°, а бензилтиол — на 50% за 8 час. при 100°<sup>227</sup>; в присутствии  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ни кислота, ни ее эфиры не присоединяют  $\text{H}_2\text{S}$  и этантиол<sup>193</sup>. Значительно активнее в этой реакции эфиры  $\alpha$ -нитро- $\beta,\beta$ -диметилакриловой кислоты. Метод синтеза «пеницилламина» — важного промежуточного вещества при синтезе пенициллина, а также ингибитора коррозии — был описан почти одновременно рядом исследователей<sup>228, 229</sup>:



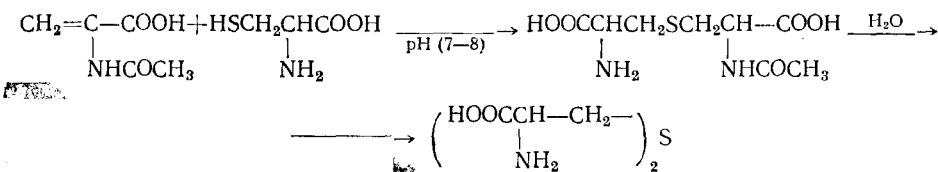
Пеницилламин был также получен из  $\beta,\beta$ -диметил-,  $\alpha$ -ацетиламиноакриловой кислоты действием бензилтиола в присутствии  $\text{Na}$  и пиридиния (спиртовая среда) с последующим отщеплением бензильной и ацетильной групп  $\text{Na}$  в жидком  $\text{NH}_3$ <sup>227</sup>. Кетоэфиры тиофанового ряда образуются при присоединении эфиров тиогликолевой кислоты к эфирам акриловой или замещенных акриловых кислот (катализ пиперидином) с последующей циклизацией по Дикману<sup>230, 231</sup> или непосредствен-

но без выделения нециклических продуктов, при проведении реакции в присутствии  $C_2H_5ONa$ <sup>232</sup>. Направление циклизации зависело от условий ее осуществления:

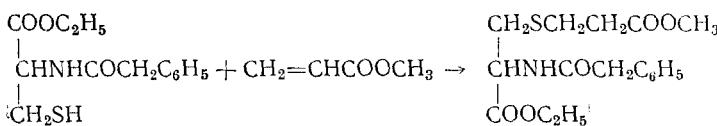


Эти реакции были использованы для синтеза биотина<sup>233</sup>. Подобным же образом присоединение эфиров тиогликолевой кислоты к малеатам и фумаратам приводит к эфирам тиофан-2,5-дикарбоновой кислоты<sup>233</sup>.

При кипячении в водном растворе ( $pH 7-8$ ) цистеин присоединяется к  $\alpha$ -ацетиламиноакриловой кислоте с образованием лантионина:



В связи с этим предполагают, что при щелочном расщеплении шерсти, одним из продуктов которого является лантионин, возможны также аналогичные реакции. В этих же условиях к акриловой кислоте количественно присоединяются тиогликолевая и тиогидракриловая кислоты<sup>159</sup>. Аддукты цистеина с метилакрилатом и бензиловым эфиром бензоилоксикарбониламиноакриловой кислоты были получены в водно-щелочной среде при  $pH 7-8$  в атмосфере  $H_2$ <sup>234</sup>. Ацилированные  $\alpha$ -аминокислоты и их эфиры (хлоргидрат цистеина, фенацилцистеин) количественно и мгновенно присоединяются к акриловым эфирам в среде  $N(C_2H_5)_3$ , являющемся одновременно катализатором<sup>235</sup>.



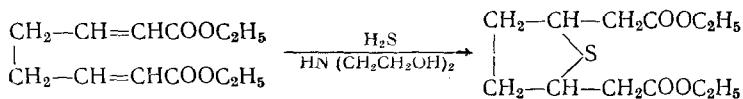
Из  $\alpha$ -нитро-,  $\beta,\beta$ -диметилакрилата в этих условиях получают аддукты с меньшим выходом.

$H_2S$  легко и количественно дает с метилакрилатом в присутствии Тритона Б диметил- $\beta$ -тиодипропионат; реакция сильно экзотермична<sup>220</sup>. Метилметакрилат (очевидно, благодаря экранирующему действию метильной группы) не присоединяет  $H_2S$  даже в присутствии Тритона Б при 80—90°<sup>220</sup>. С бутилквасонатом и другими эфирами  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот  $H_2S$  реагирует в присутствии безводных сульфидов щелочных металлов с образованием главным образом тиодиэфира и небольшого количества эфиротиола<sup>236</sup>.

Ряд работ посвящен реакциям  $H_2S$  и тиолов с многоосновными  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кислотами и их эфирами. Изучена кинетика реак-

ции малеиновой кислоты с тиогликолевой кислотой, цистеином и глютатионом в водно-щелочных растворах при pH 7,4<sup>273</sup>. Были получены различные эфиры карбометилтиоянтарной кислоты<sup>238</sup>.

При реакции динатрийфумарата с другими тиолами получены кристаллические алкил(арил)тиоянтарные кислоты<sup>239</sup>. Присоединение RSH (R=алкил, арил) к эфирам итаконовой и аконитовой кислот катализируется при 30—45° безводным поташом, в то время как в присутствии ПБ присоединения не наблюдается<sup>240</sup>. H<sub>2</sub>S гладко реагирует с изопропилиденмалоновой кислотой и ее эфирами<sup>193</sup> с образованием после декарбоксилирования тиолизованьеяновой кислоты. К эфирам малеиновой и фумаровой кислот H<sub>2</sub>S легко присоединяется при —10° в среде пиридина<sup>241</sup> или при 70—80° и катализа N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> пиперидином, Тритоном Б<sup>242</sup>. Образующиеся тиополикарбоксильные эфиры являются прекрасными пластификаторами для полимеров и сополимеров на основе хлористого винила. Эфир тиофандиуксусной-2,5-кислоты синтезированы следующим путем<sup>243</sup>:



Тиилирование винилфосфиновых кислот в присутствии NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> с образованием тиолов (RO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH и сульфидов (RO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR'<sup>244</sup> представляет частный случай более общей реакции «фосфонэтилирования»<sup>245</sup>. Описано аналогичное присоединение RSH (R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) под действием металлического Na<sup>246</sup>.

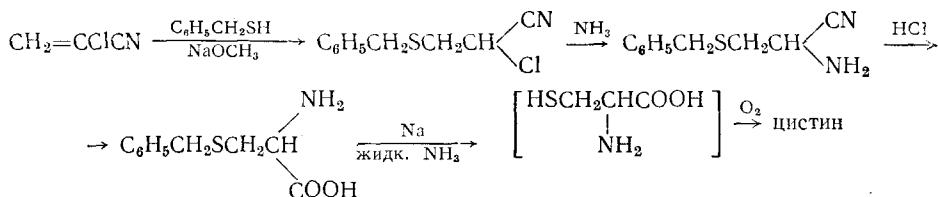
### 5. Тиилирование α, β-ненасыщенных нитрилов \*

Цианэтилирование сернистых соединений также требует катализа основаниями. H<sub>2</sub>S цианэтилируют в присутствии KCN или Na<sub>2</sub>S при 60—80° в среде бутанола<sup>149</sup>, при катализе же NaOCH<sub>3</sub> или четвертичными аммониевыми основаниями реакция становится экзотермичной<sup>220</sup>. Образуется исключительно динитрил тиодипропионовой кислоты, легко дающий пластификаторы путем омыления и последующей этерификации. Алкил- и арилтиолы количественно цианэтилируются в присутствии NaOCH<sub>3</sub> в среде диоксана<sup>248</sup>. Тиолы, меркаптобензотиазол и эфиры дитиоугольной кислоты реагируют в водном растворе щелочи, который служит одновременно и катализатором и растворителем<sup>249</sup>. 2-Тенилтиол присоединяется в присутствии металлического Na<sup>169</sup>, а 2-меркаптопентанон — в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>173</sup>. β-Тионафтол дает при катализе Тритоном Б β-нафтилтиопропионитрил, при омылении легко циклизующийся в бензоэтонхроманон<sup>250</sup>. Диэтиламиноэтантиол экзотермично реагирует без катализаторов<sup>251</sup>. Цианэтилирование высших тиолов в присутствии NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> проведено с целью синтеза противотуберкулезных препаратов<sup>252</sup>. Дифенилдитиофосфиновая кислота в этих условиях дает обладающий физиологической активностью (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(S)SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN<sup>253</sup>. β-Алкилтиокислоты типов RSC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>COOH и RSC<sub>2</sub>H(CH<sub>3</sub>)COOH, являющиеся активными антиоксидантами, получены через стадию цианэтилирования тиолов в присутствии пиперидина<sup>254</sup>. При изучении сравнительной эффективности различных катализаторов по отношению к цианэтилированию тиофенола нитрилами R—CH=CHCN (R=CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) наилучшие результаты были получены с применением пиперидина (вернее, его соли с тиофенолом), а также смеси пиперидина с Тритоном Б. Последний сам по себе является плохим катализатором для присоединения тиолов к замещенным акрилонитрилам<sup>255</sup>, что подтвердилось также и при изучении реакции 1-цианоциклогексена с тиофенолом и бензилтиолом<sup>256</sup>. Выход аддуктов, полученных из акрилонитрила и различных тиолов в присутствии пиперидина, падает в следующем ряду: RS=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S>>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>S>HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S>трет.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S<sup>257</sup>. Цианэтилирование эфиров тиогликолевой кислоты замещенными акрилонитрилами в присутствии NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> использовалось в

\* Обзор по реакциям акрилонитрила до 1949 г., см. 247.

синтезе биотина<sup>232</sup>. При катализе Тритоном Б тиолы дают аддукты не только с  $\omega$ -цианстиролом<sup>258</sup>, но с  $\sigma$ - и  $p$ -цианстиролами, которые можно рассматривать как винноги акрилонитрила<sup>259</sup>. Тиолы с триалкилсилильными группами в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях легко цианэтилируются при катализе следами  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ <sup>260</sup>.

Предложен простой метод синтеза *d,l*-цистина из  $\alpha$ -хлор-акрилонитрила и бензилтиола<sup>261</sup>:



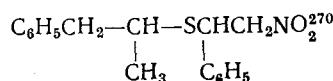
$\alpha$ -Cl- и  $\alpha$ -Br-акрилонитрилы экзотермично взаимодействуют также и с другими алкил- и арилтиолами в присутствии алкоголята в сухом бензоле<sup>262</sup>.

## 6. Тиилирование $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных нитропроизводных

Тиолы реагируют с  $\alpha$ -нитроолефинами в щелочной среде легче и с более высоким выходом, чем их кислородные аналоги — вода и спирты. Тиолы дают с нитропропенами и  $\omega$ -нитростиролом в среде абсолютного спирта (внешнее охлаждение)  $\beta$ -алкилтионитросоединения с выходом 50—80%, причем реакционная способность падает в следующем ряду:  $C_6H_5SH > C_4H_9SH > CH_3SH$ <sup>263</sup>. Присоединение тиолов к этим же нитроолефинам заканчивается очень быстро в среде метанола или диоксана при 0—5° в присутствии металлического Na<sup>264</sup>. При реакции тиола с избытком нитроолефина образуются динитротиоэфиры<sup>265</sup>.

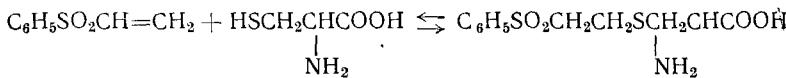
С целью синтеза препаратов с антибактериальным действием<sup>266</sup>, а также средств для лечения ревматоидных артритов и других воспалений<sup>267</sup> были приготовлены разнообразные  $\beta$ -арилтиофенетиамины, для чего использовалась экзотермичная реакция между замещенными тиофенолами и  $\omega$ -нитростиролами с различными заместителями в ядре в присутствии пиперидина; нитро-группа затем восстанавливалась до аминогруппы. Аддукты устойчивы в кислых и нейтральных средах, а в щелочных распадаются с регенерацией исходных тиола и нитроолефина. При пропускании сухого  $H_2S$  в охлажденный льдом раствор нитроолефина в диоксане (катализатор  $N(C_2H_5)_3$ ) получают 2-нитроалкилсульфиды — ингибиторы коррозии, ускорители вулканизации, исходные вещества для получения полимеров типа найлон<sup>268</sup>. Нитростиролы и нитроолефины присоединяют также  $H_2S$  без катализаторов при умеренных температурах<sup>264</sup>. Удобный метод синтеза  $\beta$ -нитросульфидов, связанных с биотином, основан на экзотермической реакции между альдегидами, тиолами и нитропарафинами в присутствии пиперидина; в случае нитрометана и алкилтиолов выход промежуточных ациклических продуктов количественный<sup>269</sup>.

Реакция оптически активного 1-фенилпропантиола или его рацемата с  $\omega$ -нитростиролом приводит (в присутствии пиперидина или аскаридола) к образованию смеси различных диастереомерных форм сульфида:



## 7. Тиилирование $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных сульфоксидов и сульфонов

Высокая реакционная способность  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных сульфонов по отношению к тиильным ионам ранее всего была замечена на примере дивинилсульфона. Кретов\*<sup>271</sup> первый получил его из сульфона иприта и показал, что в присутствии следов щелочи он дает при кипячении с тиолами различные  $\beta$ , $\beta'$ -дialкил(арил)тиодиэтилсульфоны. Строение их подтверждено тождественностью с сульфонами веществ, ранее полученных из иприта и тиолятов<sup>273</sup>. Александр и Мак-Комби<sup>272</sup> указали на возможность присоединения к дивинилсульфону  $H_2S$  и тиофенола в присутствии  $NaOCH_3$ . Реакционная способность дивинилсульфона с амино- и тиильными группами затем была изучена довольно подробно в связи с его генетической близостью к дихлордиэтилсульфону, который в течение некоторого времени считался активным метаболитом, обуславливающим токсичность пирита. Впрочем, возникновение этого сульфона *in vivo* затем было признано маловероятным<sup>274</sup>. При реакциях цистеина или его гидрохлорида с дивинил- и фенилвинилсульфоном в водном растворе  $NaHCO_3$  присоединение идет за счет тиильной группы<sup>275</sup>; при  $pH \sim 3$  (т. е. в условиях, близких к физиологическим) реакция является обратимой<sup>275, 276</sup>:



Кристаллический аддукт  $SO_2[CH_2CH_2SCH_2CH(NH_2)COOH]_2$  рекомендуется применять для количественного определения дивинилсульфона<sup>274</sup>. Реакция дивинилсульфона с тиолами сильно зависит от  $pH$  среды. Так, скорость присоединения цистеина возрастает вдвое при изменении  $pH$  от 4,4 до 6,2, а такое же возрастание скорости присоединения  $\beta$ -тиоэтанола наблюдается при росте  $pH$  от 5,4 до 6,5<sup>274</sup>. В водном растворе целлозольва без катализатора тиофенол присоединяется к дивинилсульфону при  $22^\circ$  на 73% за 90 мин.; при внесении 0,018 моль·экв  $N(C_2H_5)_3$  реакция становится экзотермичной и оканчивается за 7 мин; без растворителя и катализатора реакция не идет.  $\beta$ -Тиоэтанол в присутствии капли  $N(C_2H_5)_3$  присоединяется количественно и экзотермично: аддукт  $SO_2(CH_2CH_2SCH_2CH_2OH)_2$  устойчив в щелочной среде<sup>274</sup>.

Из *p*-толилвинилсульфона при пропускании  $H_2S$  в присутствии  $NaOC_2H_5$  и кипячении получен (*p*- $CH_3C_6H_4SO_2CH_2CH_2)_2S$ , а из различных арилтиолов в толуоле — различные соединения ряда *p*- $CH_3C_6H_4SO_2CH_2CH_2SAr$ . *o*-Аминотиофенол реагирует за счет тио-группы — аддукт легко diazотируется<sup>151, 277</sup>.  $\beta$ -Фенилвинил-*p*-толилсульфон присоединяет при комнатной температуре в эфиро-бензольном растворе тиокрезолят с образованием  $C_6H_5CH(SC_6H_4CH_3)CH_2SO_2C_6H_4CH_3$ <sup>278</sup>. В присутствии следов  $N(C_2H_5)_3$  *p*-толилвинилсульфон присоединяет тиофенол и *o*-тиобензойную кислоту<sup>279</sup>, а фенилвинилсульфон — тиокрезол, *o*-тиобензойную и тиогликоловую кислоты<sup>276</sup>. Ненасыщенные циклические сульфоны — бензотиофенилоксид<sup>280</sup>, 2- или 3-сульфолены (последние с изомеризацией в 2-сульфолены) — также тиилируются в щелочной среде с образованием  $\beta$ -тиосульфонов. На основе сульфоленов получают вещества со свойствами инсектицидов, ускорителей вулканизации и др.<sup>281—283</sup>.

В присутствии следов  $N(C_2H_5)_3$  винилэтилсульфон экзотермично реагирует с тиофенолом, а винилметилсульфон и винилэтилсульфон при нагревании присоединяют  $O,O$ -диалкилдитиофосфаты с образованием  $RSO_2CH_2CH_2SP(S)(OR)_2$ <sup>284</sup>, имеющих инсектицидное действие. К метил- и бензилпропенилсульфонам присоединение тиолов с образованием  $RSO_2CH_2CH(SR'')CH_3$  происходило при кипячении с  $N(S_2H_5)_3$  в среде тетрагидрофурана<sup>144</sup> (см. также<sup>145—147</sup>). Для синтеза препаратов с противобактериальным

\* В иностранной литературе обычно ошибочно цитируется в качестве первой работы Александера и Мак-Комби<sup>272</sup>, опубликованная более чем на год позже.

действием к винилметил- и винилфенилсульфону присоединили бутантиол (при кипячении с алкогольным раствором  $\text{NaOH}$ <sup>285</sup>). В нашей лаборатории показано, что особенно удобным катализатором для количественного и экзотермичного присоединения к разнообразным  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным сульфонам (винилэтилсульфону, винилбициклогептенилсульфону, 1,4-диалкилсульфонилбутадиенам-1,3), нуклеофильных реагентов, особенно тиолов, является Тритон Б<sup>164, 286, 287</sup>. Из винилэтилсульфона и жидкого  $\text{H}_2\text{S}$  (Тритон Б) при различных соотношениях реагентов получены смеси  $\beta,\beta'$ -диэтилсульфонилдиэтилсульфида и  $\beta$ -этилсульфонилэтантиола<sup>287</sup>. Так же в присутствии Тритона Б винилэтил- и винилбутилсульфоны дают  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}$ , являющиеся сильными акарицидами<sup>164, 288</sup>. Тритон Б был применен также для присоединения этантиола к винилэтилсульфону с целью синтеза нового типа антиоксидантов<sup>288</sup>.

Значительно меньше данных имеется о нуклеофильных реакциях тиолов с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными сульфоксидами, которые идут значительно менее активно, чем с аналогичными сульфонами. Так, тиофенол не реагирует с дивинилсульфоксидом без катализатора, а в присутствии  $\text{NaHCO}_3$  в водной среде медленнее, чем дивинилсульфон, и при больших значениях рН соединяется с  $\beta$ -тиоэтанолом<sup>272, 274</sup> или цистеином<sup>274, 290</sup>. Винилэтил-, винил-*p*-толил- и винил-8-хлорнафтилсульфоксиды присоединяют *p*-тиокрезол при длительном кипячении в присутствии  $\text{NaOCH}_3$ ; выход не указан<sup>151, 277</sup>. Винилэтилсульфоксид реагирует с *o*-тиобензойной кислотой (в избытке водного  $\text{NaHCO}_3$ ), цистеином ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в водной среде) и тиогликолевой кислотой ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ )<sup>290</sup>. Сравнительная реакционная способность ненасыщенных сульфонов и сульфоксидов с тиолами в присутствии Тритона Б была изучена в нашей лаборатории. Винилэтил- и бутилсульфоксиды реагируют с алкилииолами и тиофенолом экзотермично, однако выход аддуктов ниже, чем для винилэтилсульфона, а количество требующегося катализатора и время реакции—больше, что свидетельствует о падении нуклеофильности  $\text{C}=\text{C}$ -связи при переходе от сульфона к сульфоксиду<sup>287</sup>. Показано, что при реакции этантиола с винилэтилсульфоксидом образуется исключительно  $\beta$ -аддукт<sup>287</sup>. Диэтилдитиофосфорная кислота реагирует с винилэтилсульфоксидом экзотермично без катализатора, однако выход обладающего акарицидным действием 2-этилсульфинилтриэтилдитиофосфата невысок и не повышается при добавлении Тритона Б<sup>289</sup>.

## 8. Тиилирование пергалоидолефинов

Перфторэтилен реагирует легко с различными алкил- и арилтиолами в присутствии  $\text{Na}$  в среде диоксана, диметилформамида или диметилцеллозольва<sup>291</sup>. Трифторхлорэтилен количественно присоединяет при комнатной температуре алкилтиолы при катализе 0,02% Тритона Б, 2%  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  или 0,05% тиолята<sup>292</sup>. Строение аддуктов общей формулы  $\text{RSC}_2\text{F}_3\text{ClH}$  не доказывалось. Этот же олефин, как показали Кунунянц и Фокин<sup>293</sup>, при нагревании в автоклаве с порошкообразным  $\text{KOH}$  (6 час., 115—120°) реагирует с алкил- и арилтиолами, образуя 60—90%  $\text{RSCF}_2 \cdot \text{CFCIH}$ , строение которого доказано тем, что при действии щелочи образуется  $\text{CIFC}=\text{CFSR}$ . В этих же условиях тиолы легко присоединяются к тетрафтор- и симм. дихлорфторэтилену<sup>294</sup>, а перфторпропилен дает с невысоким выходом  $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CF}_3\text{SR}$ <sup>294</sup>. Менее глубоко галоидированные олефины также присоединяют тиолы в  $\beta$ -положение к пергалоидированной группе: так, 1,1,1-трихлорпропен дает с тиофенолом в присутствии элементарной серы, устраниющей свободнорадикальную реакцию, 1,1,1-трихлорметил-3-фенилтиопропан<sup>295</sup>. При действии на перфтор- и хлорфторолефины тиолов и избытка  $\text{K}_2\text{CO}_3$  присоединение по двойной связи не идет; вместо этого галоиды частично замещаются на группы SR, что приводит к образованию гаммы мономеров, одновременно содержащих серу и галоид<sup>296</sup>.

### 9. Тиилирование винилсиланов

Триалкилсилильная группа, стоящая рядом с двойной связью, как полагают, приобретает электронакцепторные свойства за счет взаимодействия  $\pi$ -электронов C=C-связи с d-оболочкой Si<sup>297</sup>. Однако нуклеофильность двойной связи винилсиланов, по-видимому, невелика, так как алкилтиолы дают  $\beta$ -алкилтиоэтилсиланы лишь с невысокими выходами и при очень длительном кипячении в присутствии тиолята<sup>298</sup>. Электрофильная атака также приводит к  $\beta$ -алкилтиосоединениям (например, при взаимодействии винилсиланов с диалкилдитиофосфорными кислотами<sup>299</sup>). В то же время аллилсиланы присоединяют диалкилдитиофосфорные кислоты в соответствии с правилом Марковникова<sup>260</sup>.

\* \* \*

Несмотря на то, что приведенные выше данные получены в самых различных условиях и трудно поддаются сравнению, анализ их позволяет прийти к выводу, что легкость нуклеофильного тиилирования растет симбатно с электроноакцепторной силой заместителя. Так, она падает при переходе от винилкетонов к кислотам и их эфирам и от  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных сульфонов — к сульфоксидам. Введение метильных групп в  $\alpha$ -положение к оттягивающей электроны группе затрудняет присоединение (ср. реакцию H<sub>2</sub>S с метилакрилатом и метилметакрилатом), а введение их в  $\beta$ -положение облегчает реакцию (например, дивинилкетоны присоединяют H<sub>2</sub>S в первую очередь по алкилированной двойной связи)\*. Электронно-оттягивающие заместители в  $\alpha$ -положении сильно облегчают реакцию (ср. реакционную способность  $\beta,\beta$ -диметилакриловой кислоты и ее  $\alpha$ -нитропроизводных). Реакционная способность тиильных ионов в этих реакциях, по-видимому, растет вместе с ростом их нуклеофильности (см. реакцию с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами, нитрилами, нитропроизводными), однако здесь трудно установить четкие закономерности, так как нет вполне проверенных данных о ходе нуклеофильности этих ионов в зависимости от их строения<sup>27</sup>. Реакционная способность тиолов в этих реакциях значительно выше, чем для воды и спиртов, что согласуется с нуклеофильностью соответствующих ионов.

## III. ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ТИИЛИРОВАНИЕ

### 1. Механизм и закономерности отдельных стадий цепного процесса

С тех пор, как Карап предложил для аномального присоединения сначала HBr<sup>22</sup>, а затем тиолов<sup>20</sup> цепную свободнорадикальную схему, накопилось так много сведений об этих и других гомолитических реакциях олефинов в растворах, что цепной характер их может считаться вполне доказанным, а многие их закономерности достаточно хорошо изученными<sup>5</sup>. Гомолитическое присоединение тиила к олефину M разбивается на элементарные реакции:

1. Инициирование  $RSH \rightarrow RS^\cdot$   $(k_1)$
2. Атака  $RS^\cdot + M \rightarrow A^\cdot$   $(k_2)$
3. Передача цепи  $A^\cdot + RSH \rightarrow AH + RS^\cdot$  и т. д.  $(k_3)$

Обрыв осуществляется путем рекомбинации



\* В этом смысле непонятна низкая реакционная способность  $\beta,\beta$ -диметилакриловой кислоты и ее эфиров.

Расчет показывает заметную экзотермичность реакций 2 и 3, что способствует быстрому распространению цепи<sup>5</sup>. Кинетическая ее длина обычно велика (достигает 10<sup>3</sup> звеньев и выше), так что процессносит стационарно-кинетический характер. Для кинетических исследований с успехом был применен секторный метод<sup>300-304</sup>, дающий возможность найти абсолютные константы скоростей элементарных реакций. Общая скорость процесса обычно определяется скоростью передачи цепи. Так, для реакции бутантиола с пентеном-1 найдены  $k_2 = 7 \cdot 10^6$  л/моль·сек и  $k_3 = 1,4 \cdot 10^6$  л/моль·сек<sup>301</sup>; для реакции тиофенола со стиролом  $k_2$  и  $k_3$  соответственно равны  $2 \cdot 10^7$  и  $3 \cdot 10^3$  л/моль·сек<sup>303</sup>.

Реакции 1 и 3 сходны между собой в том смысле, что включают гомолитический разрыв S—H-связи<sup>5, 300, 305-307</sup>. В качестве одного из методов для сравнения легкости такого расщепления использовалась реакция различных тиильных соединений с динитропикрилгидразилом. Этим способом было найдено, что скорость отрыва H· уменьшается примерно в 20 раз в ряду  $n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SH} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH} > i\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH} > >$  трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ , в то время, как энергия активации практически не меняется<sup>302</sup>. От тиофенола H· отделяется в несколько сот раз легче, чем от бутантиола<sup>303</sup>. Другим критерием, позволяющим оценить легкость гомолитического разрыва S—H-связи, служат сравнительные скорости окисления различных тиолов в стандартных условиях. Разными авторами получены следующие практически совпадающие ряды, в которых тиолы расположены в порядке уменьшения скорости их окисления:  $\text{ArSH} > > \text{HOOCCH}_2\text{SH} > \text{RCH}_2\text{SH} > \text{RR'CHSH} > \text{RR'R''CSH}$ \*<sup>306</sup>;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} > > \text{HO}\cdot\text{OCCH}_2\text{SH} > \text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH} >$  трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ , трет.- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ \*\*<sup>307</sup>;  $\text{ArSH} (\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2) > \text{RCH}_2\text{SH} (\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7) >$  трет.-тиолы ·<sup>309</sup> ( $\text{C}_4\text{H}_{12}$ ) > меркаптобензтиазол<sup>309</sup>.

Примерно в этом же ряду изменяется и кислотность тиолов (табл. 1) и, таким образом, наиболее кислые тиолы являются и лучшими донорами радикалов. Сходные закономерности получены также и методом, основанным на определении констант передачи тиолами при полимеризации стирола<sup>5, 310</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} \gg \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{SH} > n\text{-перв. AlkSH}$  ( $n\text{-Alk} = = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_8\text{H}_{17}) >$  трет.-AlkSH ( $\text{Alk} = = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) > меркаптобензтиазол.

Хотя общая скорость реакции присоединения и определяется, как было показано выше, скоростью передачи, однако сопоставляя данные о реакциях различных тиолов с тем же олефином или различных олефинов с тем же тиолом, можно оценить сравнительную легкость атаки, от которой зависит возможность связывания радикала. Интересные сведения полукачественного характера получены методом конкурирующих реакций. Имеющиеся данные хорошо согласуются с представлением об электронно-акцепторной природе тиильного радикала. Действительно, электронодонорные группы в самом радикале снижают его реакционную способность по отношению к двойной связи (которая, например, падает от первичных радикалов к третичным<sup>5</sup>). Наоборот, наличие электронно-оттягивающих групп в тиоле повышает реакционную способность радикала\*\*\*, которая, например, растет в ряду

\* В этом же порядке изменялась скорость присоединения тиолов к стиролу<sup>306</sup>.

\*\* Технический «ЭВ».

\*\*\* Тиолы с электронно-оттягивающими группами являются в общем и более сильными кислотами (табл. 1), хотя есть и отступления от этой закономерности: например, тиогликолевая кислота и алкилтиолы имеют  $K_a$  одного и того же порядка. Совершенно ясно, однако, что высокая активность таких тиолов в гомолитических реакциях присоединения не может зависеть от легкого отрыва протона, как предполагалось раньше<sup>1, 30, 31</sup>.

*i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SH < HOOCCH<sub>2</sub>SH < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH < CH<sub>3</sub>COSH < CH<sub>2</sub>ClCOSH < < CHCl<sub>2</sub>COSH < CCl<sub>3</sub>COSH<sup>80, 311</sup>. Очень активны тиогликолевая кислота, ее эфиры и тиолы с β-заместителями: β-тиоэтанол, этандитиол, β,β'-дитиодиэтилсульфид<sup>312</sup>. Вместе с тем этилены с оттягивающими электроны заместителями обладают по отношению к тиильным радикалам невысокой реакционной способностью; например, винилэтилсульфон и сульфоксид<sup>164, 237</sup> очень медленно присоединяют тиофенол при 20–60° в присутствии ДИНИИЗ. Методом конкурирующих реакций показано, что радикал SCH<sub>2</sub>COOH значительно легче связывается α-метилстиролами, имеющими в ядре группы, отдающие электроны (*p*-CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>), чем незамещенным α-метилстиролом или *p*-фтор-

ТАБЛИЦА 2

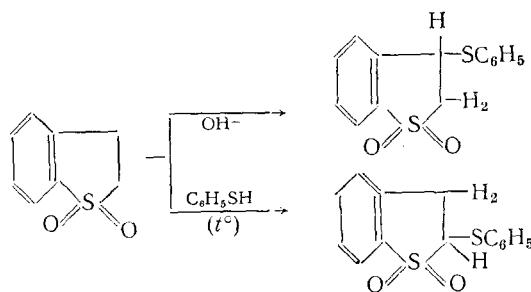
Относительная реакционная способность (*a*) олефинов по отношению к додекантиолу (60°, 0,2% ДИНИИЗ)<sup>314</sup>

Олефин	<i>a</i>	Олефин	<i>a</i>
Стирол	17±3	Аллилбензол	0,99±0,08
β-Метилстирол	5,5 ±0,4	Винилацетат	0,82±0,04
Винилбутиловый эфир	3,9 ±0,4	Аллилхлорид	0,72±0,04
Метилметакрилат	2,4 ±0,2	Циклопентен	0,64±0,04
Метилакрилат	2,04±0,2	Аллилацетат	0,59±0,06
Аллиловый спирт	1,5 ±0,15	Аллицианид	0,37±0,05
2-Метилбутен-1	1,2 ±0,08	Циклогексен	0,25±0,15
Октен-1	1,00 (станд.)	Цис-дихлорэтилен	>0,2

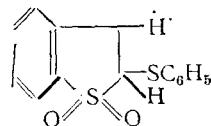
метилстиролом<sup>313</sup>. Этот же метод применен для определения относительной активности радикала додекантила по отношению к различным соединениям, содержащим двойную связь, причем в качестве стандарта использовался октен-1<sup>314</sup>. Найденные закономерности (табл. 2) в общем подтвердили повышение скорости связывания радикалов электронодонорными и понижение ее электроноакцепторными заместителями в олефине. Методом конкурирующих реакций найдено также, что C=C-связь в сопряженном бициклогептene примерно в 45 раз более активна по отношению к *p*-тиокрезильному радикалу, чем двойная связь циклогексена<sup>315</sup>.

Тиил, как и другие свободные радикалы<sup>316</sup>, всегда атакует концевой углеродный атом винильной двойной связи. Такой характер присоединения, как предполагают, вызван меньшей энергией активации, необходимой для образования при атаке вторичного радикала<sup>317</sup>. Сходными причинами объясняется и тот факт, что концевые C=C-связи примерно в 50 раз быстрее атакуются тиильным радикалом, чем внутренние, а конъюгированные (например, в стироле) в 100 раз быстрее, чем изолированные и концевые<sup>300</sup>; впрочем по другим данным<sup>314</sup>, это последнее соотношение значительно меньше — около 20.

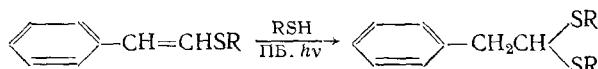
Вопрос ориентации радикала при его реакциях с соединениями, содержащими внутреннюю двойную связь, значительно сложнее. Так, тиоуксусная кислота дает с алkenами RCH=CHR' примерно эквимолярную смесь аддуктов, на состав которой не оказывает заметного влияния строение алкильных групп<sup>318</sup>. Однако в других примерах ориентация определяется возможностью образования более выгодного радикала. Найдено, например, что тиофенол при нагревании присоединяется кベンзотиофендиоксиду иначе, чем при основном катализе<sup>319</sup>:



что объясняет большей стабильностью радикала



В этой связи, однако, непонятно, почему присоединение алкилтиолов к бензтиофенилоксиду и присоединение тиофенола к сульфону  $C_6H_5CH=CHSO_2C_6H_4CH_3-p$  происходит только в  $\beta$ -положение к сульфонильной группе как при катализе щелочами, так и при нагревании<sup>319</sup>. Гомолитическое присоединение тиогликолевой кислоты<sup>320</sup> и этантиола<sup>321</sup> к соответствующим 1-алкилтио-2-фенилэтенам, полученным из фенилацетиlena и тиола, идет по уравнению:



где  $R = C_2H_5, CH_2COOH$ , в то время как 1-алкилтио- и 3,3-диметилбутены-1 дают аддукты с 1,2-расположением тиолов<sup>322</sup>:



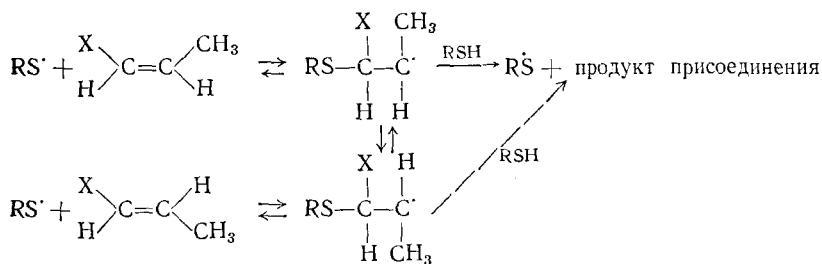
Очевидно, в первом случае с точки зрения делокализации электронов выгоднее радикал , а во втором —  $(CH_3)_3\cdot\cdot CCH(SR)-\dot{C}HSR$ .

Кинетические исследования позволили обнаружить обратимость атаки  $C=C$ -связи тиильным радикалом как в газовой, так и в жидкой фазе<sup>302-304</sup>.

Возможно, что эта обратимость объясняется образованием нестойкого циклического комплекса радикала  $RS\cdot$  с  $C=C$ -связью олефина<sup>302</sup>. Однако поскольку стереохимические данные (см. ниже) свидетельствуют в пользу участия в гомолитической реакции «классических» радикалов, а не  $\pi$ -комплексов или комплексов циклического типа, то скорее следует полагать, что наблюдается равновесие между образованием и диссоциацией сложного радикала<sup>5</sup>:



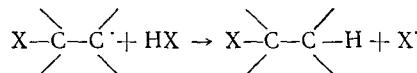
Обратимость этой реакции может быть доказана экспериментально для систем, у которых скорость переноса сравнительно невелика. Так, тиильные радикалы вызывают быструю *цис-транс*-изомеризацию бутенов-2<sup>303, 314</sup> и 2-хлорбутена-2<sup>323</sup>:



где  $X = \text{CH}_3, \text{Cl}$ ;  $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{CO}$ . Найдено, что при реакции метантиола с бутеном-2 (инициатор ДИНИИЗ) константа скорости образования из сложного радикала *транс*-бутена в 80 раз, а *цик*-бутена в 20 раз больше, чем константа скорости для реакции превращения этого радикала в продукт присоединения<sup>314</sup>. Предложен метод модификации каучуков, основанный на *цик*-, *транс*-изомеризации полизопреновых цепей при обработке тиолами или тиокислотами на вальцах<sup>324</sup>.

## 2. Стереохимические данные

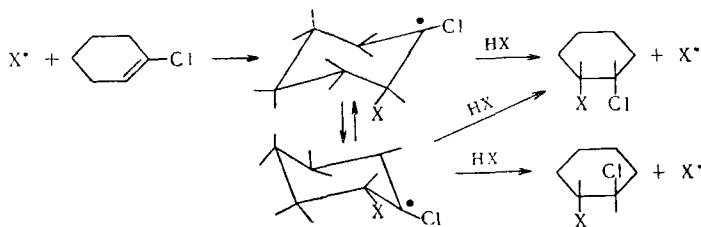
Образование C—H-связи в акте передачи цепи происходит обычно в *транс*-положении по отношению к C—X-связи, возникшей ранее при атаке радикалом X:



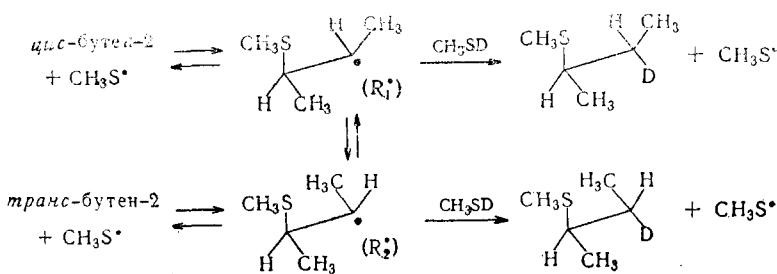
(правило «*транс*-присоединения»).

Исключительное *транс*-присоединение (более чем на 99,5%) наблюдалось при гомолитическом присоединении HBr к 1-Br- и 1-Cl-циклогексенам<sup>325, 326</sup>, реакция оставалась стереоселективной и для других циклогалоидалканов-1 и метилциклоалканов-1 с пяти- и семичленными циклами<sup>327, 328</sup>. При тиилировании 1-хлорциклогексена, инициированном фотохимически или в присутствии перекиси, образуется также преимущественно продукт *транс*-присоединения (т. е. *цик*-2-хлорциклогексилсульфид или тиол), однако стереоизбирательность падает в направлении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{COSH}$ <sup>329</sup>. Тиоуксусная кислота при фотохимическом инициировании присоединяется к 1-метилциклогексену с образованием 85% *цик*- и 15% *транс*-аддукта, а к 1-метилцикlopентену — 70 и 30% соответственно; присоединение тиофенола также преимущественно идет по *транс*-схеме<sup>330</sup>; тиофенол, *p*-хлортиофенол и *p*-тиокрезол при освещении УФ-светом дают с 1-хлорциклогексеном *цик*-2-хлорциклогексилсульфиды<sup>331</sup>, а тиоуксусная кислота и 1-ацетоксициклогексен образуют на солнечном свете *цик*-1-ацетоксиацетилтиоциклогексен<sup>332</sup>.

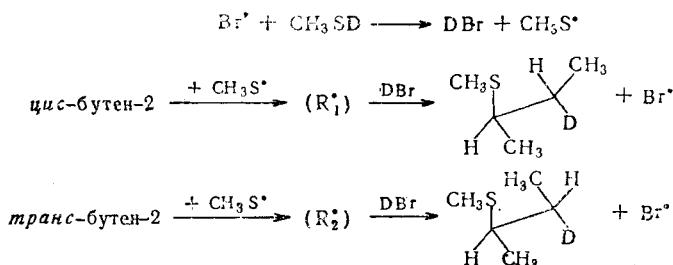
Все эти факты хорошо объясняются, если допустить, что при атаке образуется радикал, в котором заместитель лежит в аксиальном положении, что дает стерическое предпочтение для образования при соударении с HX продуктов *цик*-строения. Однако для полной стереоспецифичности акта передачи должен произойти до наступления конформационного равновесия, так как из радикала с экваториальным положением второго заместителя могут с равной вероятностью возникать оба изомерных продукта<sup>329</sup>.



Высокая стереоизбирательность процесса может ожидаться в том случае, если время жизни промежуточного радикала очень мало. Для этого адденд или должен быть очень хорошим переносчиком (случай с HBr), или присутствовать в значительном избытке, чтобы ускорить стабилизацию радикала в конечный продукт. Свободные радикалы, образующиеся при реакциях олефинов с открытой цепью, способны к еще более быстрой пространственной изомеризации за счет свободного вращения. Поэтому если стереоспецифическое *транс*-присоединение удалось осуществить, гидробромируя фотохимически *цис*- и *транс*-1-галоидбутены-2 при  $-80^\circ$ <sup>326, 333</sup>, то присоединение к ним тиолов, являющихся худшими переносчиками, оказалось нестереоизбирательным. Тиоуксусная кислота образует как с *цис*-, так и с *транс*-хлорбутенами-2 (при освещении ртутной лампой при  $-78^\circ$  в присутствии перекиси трет.-бутила) смеси эритро- и трео-форм 2-ацетилтио-3-хлорбутанов с преобладанием последней<sup>334</sup>. Фотоприсоединение CH<sub>3</sub>SD к *цис*- и *транс*-бутенам-2 при  $-70^\circ$  также приводит к смеси эритро- и трео-3-дейтеро-2-метилтиобутанов. Эти факты, непонятные с точки зрения представления о промежуточном образовании циклического комплекса, находят объяснение, если допустить существование «открытого» радикала, способного изомеризоваться быстрее, чем осуществляется перенос<sup>334</sup>:



Стереоспецифическое присоединение в последней системе было осуществлено в присутствии DBr, являющегося настолько хорошим переносчиком, что он успевает прореагировать с радикалами до их изомеризации<sup>334</sup>.

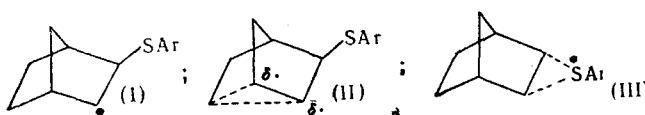


Если перенос проходит недостаточно быстро, то радикал A<sup>•</sup> может претерпеть и более глубокую структурную изомеризацию. Характерный пример такого превращения — перенос атомов галоида по цепи полигалоидалкена при его фотоинициированной реакции с тиолом, наблюдавшийся Несмеяновым, Фрейдлиной и сотрудниками <sup>295</sup>:

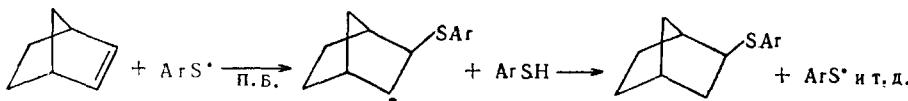


Изомеризация (с переносом фенила) для радикала, возникающего из 3,3-дифенилбутена, не наступает в процессе присоединения к нему бутантиола или тиоуксусной кислоты, но наблюдается при реакции с бутираlem, отрыв H<sup>+</sup> от которого идет в  $4 \cdot 10^4$  раз труднее, чем от тиола <sup>335</sup>.

Стерикохимические данные, полученные для реакций с участием монотиоловых полициклических углеводородов, показывают, что и в этом случае реакция идет скорее всего через образование классических радикалов (типа I), а не «мезомерных» радикалов (типа II) или циклических комплексов (типа III) <sup>336</sup>.



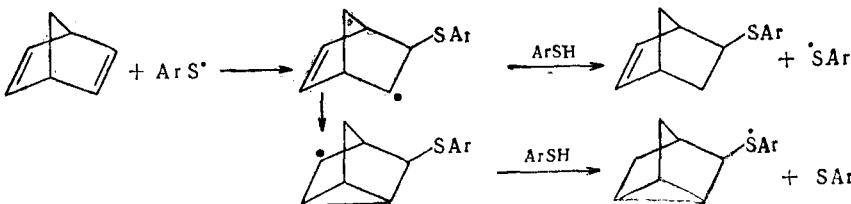
Поэтому гомолитические реакции присоединения к этим системам существенно отличаются от гетеролитических, обычно сопровождающихся нортрицикленовой перегруппировкой катиона <sup>337</sup>. 2,2,1-Бициклогептен экзотермично реагирует с *p*-тиокрезолом, образуя индивидуальный экзо-*p*-толилнорборнилсульфид с выходом 85% <sup>315</sup>.



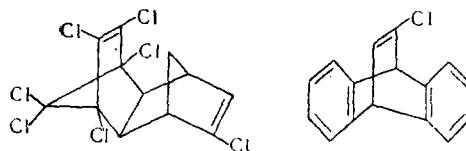
где Ar = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Аналогично взаимодействуют с тиофенолом замещенные бициклогептены <sup>338</sup>.

Реакция тиофенола либо тиокрезола с бициклогептадиеном приводит к смесям экзо-5-норборнен-2-ил-арилсульфида и 3-нортрициклиларилсульфида, причем относительный выход продуктов первого типа тем выше, чем больше концентрация тиола в реакционной смеси <sup>339</sup>. Отсюда следует, что образующийся радикал может: а) присоединить водородный атом тиола в акте переноса; б) изомеризоваться в нортрицикленовый радикал, далее стабилизирующийся в «гомоконъюгативный» продукт присоединения. Избыток тиола благоприятствует процессу (а).



Тиокрезильный радикал был также присоединен и к более сложным мостиковым системам: 6-хлоральдрину и 1-хлор-9, 10-дигидро-9, 10-этеноантрацену<sup>340</sup>.

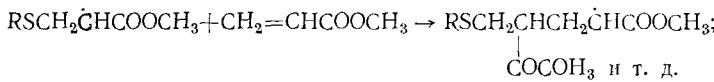
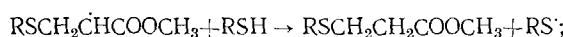
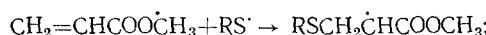


Оказалось, что образуются аддукты главным образом с *транс*-расположением галоида и тиила, т. е. возникшие по *цик*-схеме, что объясняет общей тенденцией мостиковых соединений к *экзо*-вступлению групп: перенос цепи может итти преимущественно при подходе тиола с *экзо*-стороны к образовавшемуся радикалу.

### 3. Теломеризация в присутствии тиолов

Тиилирование, сопровождающееся теломеризацией, в случае алkenов наблюдается только в специально подобранных условиях. Так, давление порядка 700—900 атм способствует образованию теломеров из H<sub>2</sub>S и этилена<sup>341</sup>. Теломеризации благоприятствует также присутствие избытка алкена. При очень малой концентрации тиола наблюдается уже не присоединение, а полимеризация, инициированная или регулированная тиолом; рассмотрение закономерностей этих очень важных процессов выходит за рамки настоящего обзора.

Однако олефины с активированной двойной связью, отличающиеся обычно сравнительно высокой реакционной способностью по отношению к «собственному» свободному радикалу, могут давать теломеры даже при эквимолярных соотношениях реагентов, а тем более при небольшом избытке олефина. Эфиры акриловой и  $\alpha$ -алкакриловых кислот в смеси с арилтиолами дают при освещении ртутной лампой, наряду с аддуктами 1 : 1, также димерные акрилаты, содержащие одну молекулу тиола, рекомендующиеся для применения в качестве пластификаторов<sup>342</sup>. Карапаш и Фукс<sup>163</sup> выделили при реакции метилакрилата с тиолами в присутствии аскаридола ряд теломерных аддуктов, содержащих две, три и более молекул акрилата:

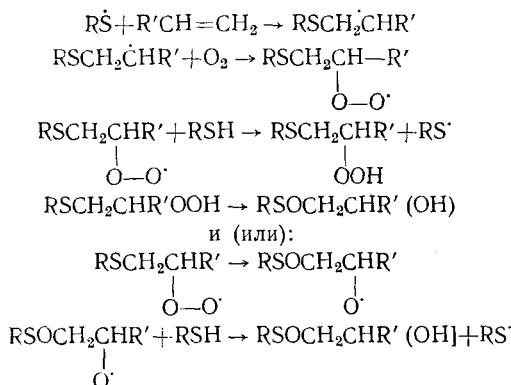


При реакции бутилакрилата с алкилтиолами, содержащими от 10 до 18 атомов С (при соотношении 10 : 1), получают вязкие полимерные аддукты, которые можно применять в качестве добавок к маслам<sup>343</sup>. Теломеры получают также из этилакрилата и додекантиола под влиянием ПБ при 100—240°<sup>344</sup> и из винилметилкетона и тиолов при освещении ( $\lambda$  3600 Å) в присутствии ДИНИИЗ или без него<sup>345</sup>. При реакции различных тиолов со стиролом соотношения между количествами образующихся 1 : 1 аддуктов и теломеров зависят от констант передачи данного тиола. Тиогликолевая кислота и стирол в эквимолярных смесях дают главным образомmonoаддукт, пропантинол наряду с monoаддуктом образует значительные количества аддуктов 1 : 2, 1 : 3 и выше, а трет.-бутилтиол — немного monoаддукта при преобладании высших теломеров<sup>305</sup>.

### 4. Сопряженное присоединение тиолов и кислорода

С реакцией переноса часто конкурирует и другой процесс, а именно взаимодействие A<sup>·</sup> с присутствующими в реакционной среде перекисями или кислородом: A<sup>·</sup> + O<sub>2</sub> → A — O — O<sup>·</sup>

Образованием устойчивых перекисных радикалов объясняется наблюдавшееся в некоторых системах торможение реакций присоединения тиолов кислородом и перекисями, а также ингибирование полимеризационных процессов, инициированных тиолом<sup>306</sup>. Если реакцию между олефином и тиолом проводить в присутствии избытка кислорода, то, как это было показано Карапашем<sup>306</sup>, наблюдается сопряженное присоединение, приводящее в конечном счете к образованию смеси двух рацемических форм β-оксисульфоокисей:



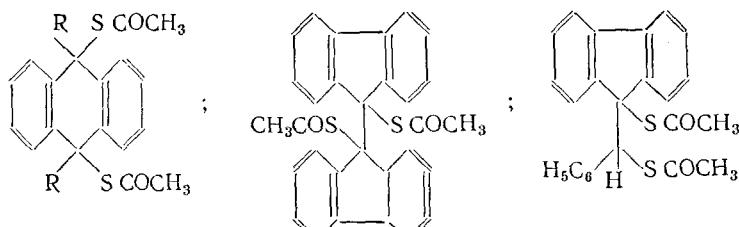
Соокисление стирола с первичными тиолами не требует дополнительных катализаторов; с трет.-бутилиниолом реакция идет только в присутствии окислительно-восстановительной системы (ГИПЕРИЗ — FeCl<sub>2</sub>)<sup>306</sup>.

Ряд примеров оксидативного присоединения тиолов к олефинам приведен в патентах<sup>346, 347</sup>. Стирол и бензилтиол в присутствии ПБ в атмосфере CO<sub>2</sub> дают 85%monoаддукта и 15%диаддукта C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>· · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CHCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, в атмосфере же кислорода образуется C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>SOCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>348</sup>.

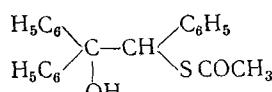
В последнее время схема Карапаша подтверждена и прямыми синтетическими опытами, приведшими к выделению промежуточных перекисей, бывших ранее гипотетическими. При соокислении индена с тиофенолом при комнатной температуре удалось определить титрометрически до 70% гидроперекиси, которая, однако, выделена не была<sup>349</sup>. При действии воздуха на растворенные в углеводородах смеси таких реакционноспособных олефинов, как стирол, метилстирол, инден, с различными арилтиолами при 0° удалось выделить промежуточные соединения ArSCH(R)CR'R''OOH и изучить их перегруппировку в соответствующие ArSOCH(R)CR'R''OH. Гидроперекись, полученная из индена и 2-тионафтола, оказалась настолько устойчивой, что была очищена перекристаллизацией (т. пл. 70°). Эти реакции являются причиной быстрой пероксидации крекинг-дистиллятов керосинового типа, содержащих тиолы и олефины, а также нарушения стабильности моторных бензинов<sup>350</sup>. Описаны также реакции окислительного присоединения разнообразных алкил- и арилтиолов к стиролу, *p*-замещенным стиролам, метилакрилату и кротонату, акрило- и метакрилонитрилам, метилвинилкетону, циклогексену, катализирующиеся ионами Cl<sup>—</sup>, в качестве поставщика которых чаще всего использовался (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH · HCl. Предложен механизм, объясняющий этот катализ<sup>351, 352</sup>.

К реакциям соокисления олефинов примыкает обнаруженная Михайловой и Блохиной реакция присоединения тиоуксусной кислоты к антраценам и некоторым полиарилизованным этиленам, идущая только в атмосфере кислорода. Из 9,10-дизамещенных антраценов<sup>353</sup>, либифе-

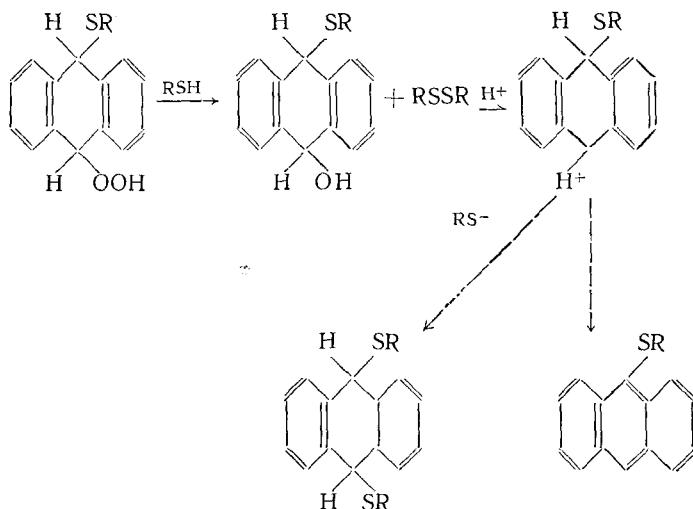
нилэтилена и бензилиденфлуорена<sup>354</sup> были получены главным образом дитиолацетаты:



Трифенилэтилен давал окситиолацетат:



Аналогично реагирует с антраценами тиобензойная кислота<sup>355</sup>. Полагают, что эти реакции идут, как и в схеме Караша, через образование гидроперекиси, которая далее реагирует следующим образом<sup>355 \*</sup>.



Подчеркивается биологическая важность подобных реакций<sup>355</sup>.

Известно также сопряженное присоединение к олефинам тиилов и окиси углерода. Из тиолов R'SH и алkenов CH<sub>2</sub>=CHR получали под давлением CO до 3000 атм в присутствии перекисей и при нагревании до 100—110° главным образом альдегиды R'SCH<sub>2</sub>CHRCHO за счет реакции радикала A<sup>·</sup> с CO. В этих же условиях из H<sub>2</sub>S и этилена получены C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>CH(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sup>356</sup>.

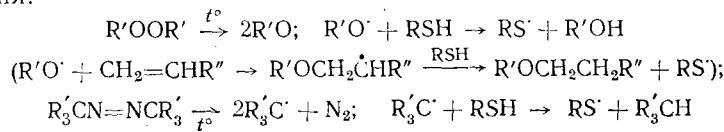
## 5. Синтетическое использование гомолитических реакций тиилирования

Синтезы, основанные на использовании гомолитического тиилирования, охватывают практически все классы этиленовых соединений и тиилов. Число работ, посвященных этим реакциям, так велико, что трудно гарантировать исчерпывающий их обзор. В этом разделе материал сгруппирован несколько условно — по реакциям наиболее употреби-

\* В работах<sup>353, 354</sup> был предложен несколько иной механизм реакции.

тельных тиолов или определенных групп этиленов, по методам инициирования. Присоединение  $H_2S$  рассмотрено в отдельном параграфе.

*а. Условия инициирования.* Для инициирования свободнорадикального тиилирования используются различные методы. Достаточно активные тиолы присоединяются «самопроизвольно» при катализе незначительными количествами перекисей, присутствующих в исходных продуктах, или кислородом воздуха; такие реакции часто бывают экзотермичными, но иногда требуют нагревания. Эффективность термического инициирования усиливают, вводя каталитические количества перекисей, азосоединений и других инициаторов. В присутствии этих добавок механизм инициирования сводится по существу к реакции окисления:

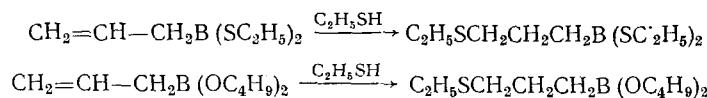


(возможно также взаимодействие  $R_3^{\prime}C\dot{+}$  и  $CH_2=CHR'$ ).

На первых порах перекисям придавали настолько большую роль, что основным признаком свободнорадикальной реакции считали инициирование ее перекисями и ингибиование антиоксидантами. К настоящему времени стало известно, однако, много примеров таких свободнорадикальных реакций присоединения, для которых эти критерии не подходят: органические перекиси или оказываются малоэффективными, или даже вызывают ингибицию; то же относится к кислороду. Тщательное изучение процесса помогает установить причины таких аномалий: иногда перекись быстро связывается с олефином и расходуется по нецепному механизму; в других случаях происходит, по-видимому, легкое окисление  $A\cdot$  в устойчивый перекисный радикал  $A-O-O\cdot$ , что нарушает нормальный ход присоединения. В таких случаях хорошие результаты дает применение окислительно-восстановительных систем, устранение из реакционной среды кислорода или нежелательных перекисей, инициирование азосоединениями. Так, ПБ, перекись диоксипентана и аскаридол вовсе не вызывают присоединения этантиола к цетену ( $30^\circ$ , 5 час.), а действие перекисей диэтила, тетралина или самого цетена незначительно (выход аддукта 6–15%); в тех же условиях 94%ный выход достигается при комбинированном действии аскаридола и  $FeCl_2$ <sup>357</sup>.

Октен-1<sup>358</sup> и лимонен<sup>79</sup>, содержащие перекиси, с трудом реагируют с тиогликолевой кислотой; после устранения перекисей наблюдается экзотермическое присоединение в присутствии атмосферного кислорода. Аномальное присоединение  $H_2S$  к простым виниловым эфирам полностью ингибируется атмосферным кислородом или ПБ, но может быть проведено с высоким выходом при катализе следами кислорода или при действии ДИНИИЗ<sup>54, 57, 58</sup>.

Очень своеобразный случай инициирования представляет описание Михайловым и Туторской присоединение тиолов к аллильным соединениям бора, дающее аномальные продукты, хотя реакция и проводится, казалось бы, в бескислородной среде<sup>359</sup>:



По-видимому, здесь инициаторами являются борсодержащие свободные радикалы, образующиеся из бортриалкила и следов  $O_2$ , име-

шихся в исходных продуктах. Известно, что именно такие радикалы вызывают активную полимеризацию многих мономеров при катализе соединениями бора<sup>360</sup>.

Особенно широко распространен метод, основанный на фотолизе тиильного соединения<sup>361</sup>:  $RSH \xrightarrow{hv} RS^- + H^+$ , которое удается провести в очень мягких условиях, часто при низких температурах (порядка  $-80^\circ$ ). При фотоприсоединении кислород также может играть двойственную роль как промотора, так и ингибитора. Например, наилучший выход аддукта метантиола и аллилового спирта получаются при освещении солнечным светом в присутствии  $Hg(SCH_3)_2$  и  $O_2$ <sup>362</sup>, в то время как следы  $O_2$  ингибируют присоединение тиолов к олефинам, вызванное освещением УФ-лампой в присутствии ДНИИЗ<sup>300, 301</sup> или инициированное X или у-лучами<sup>363</sup>.

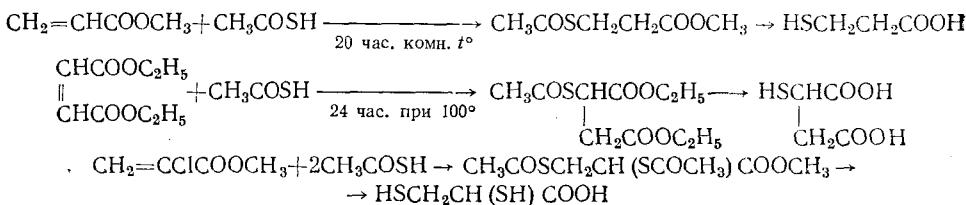
б. *Присоединение тиоуксусной кислоты.* В изучаемых реакциях одним из наиболее употребительных тиолов является тиоуксусная кислота (ТУК), что объясняется не только ее высокой реакционной способностью, но и широкими синтетическими возможностям, открывающимися при ее применении. Образующиеся при реакции ТУК с олефинами  $\beta$ -тиолацетаты легко подвергаются алкоголизу в щелочной или кислой среде, что представляет удобный метод получения замещенных тиолов<sup>364</sup>.



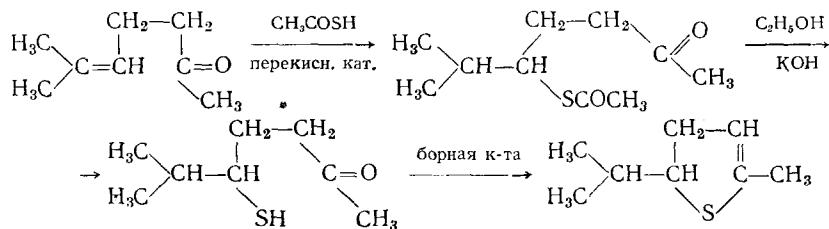
ТУК экзотермично реагирует со стиролом<sup>15</sup>, количественно присоединяется к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным одноосновным и многоосновным кислотам, образуя после гидролиза разнообразные тиолкислоты или тиолактоны<sup>365</sup>. Реакция со стиролом в присутствии кислорода воздуха была настолько активной, что не ингибиравалась дифениламином и даже ускорялась при добавке гидрохинона<sup>332</sup>. Реакция с хлористым аллилом требовала нагревания<sup>366</sup>. Был разработан метод синтеза циклогексантиола, основанный на экзотермическом присоединении ТУК или тиобензойной кислоты к циклогексену; с препартивной точки зрения синтез через тиолацетат удобнее<sup>367</sup>. ТУК и хлортиоуксусные кислоты энергично присоединяются к модельным углеводородам и каучукам, причем реакционная способность падает в ряду: циклогексен > метилциклогексен > дигидромирцен > сквален > натуральный каучук, а у тиокислот растет вместе со степенью хлорирования<sup>311, 368</sup>. Эластомеры из натурального каучука имели элементарное звено строения  $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SCOR}-\text{CH}_2-)-)$ , давали при гидролизе соответствующий высокомолекулярный тиол и, особенно при  $\text{R}=\text{CCl}_3$ , обладали высокой стойкостью по отношению к растворителям при сохранении эластичности<sup>311, 368</sup>.

Присоединение ТУК к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным кислотам и альдегидам используют в качестве одной из стадий для синтеза тиоламинокислот. Так, N,S-диацетилцистеин получают из ТУК и ацетиламиноакриловой кислоты<sup>369-372</sup>, пеницилламин — из  $\beta,\beta$ -диметил-,  $\alpha$ -ацетиламиноакриловой кислоты<sup>373</sup>:

ТУК экзотермично реагирует с акриловым альдегидом и его гомологами<sup>210</sup>, однако эта реакция оказалась менее удобной для синтеза S-замещенных α-амино-β-тиолпропионовых кислот, чем описанный выше метод<sup>210, 215</sup> (см. стр. 913). ТУК реагирует со смесью пенасыщенного альдегида и мочевины или ацетамида<sup>374</sup>. С помощью ТУК синтезировали также водорастворимые тиолы<sup>375</sup> и дитиолы типа БАЛ<sup>376</sup>:



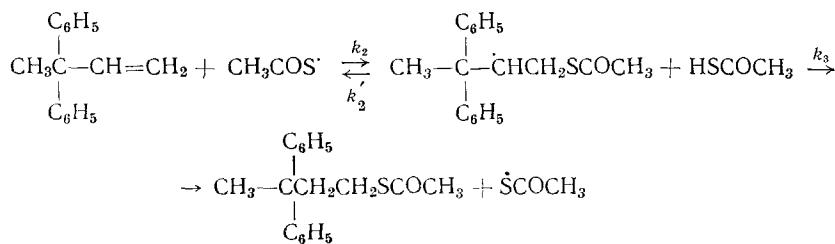
частично гидрированные сульфиды тиофенового ряда<sup>377</sup>:



и все изомерные тиолвалерьяновые кислоты, причем было замечено, что реакционная способность двойной связи в использованных для последнего синтеза пентеновых кислотах возрастает вместе с ее удалением от карбоксильной группы<sup>378</sup>:



ТУК легко присоединяется к винилацетату<sup>379</sup> и другим енолацетатам<sup>322</sup>; в присутствии аскаридола или ПБ — к различным алкенам,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным альдегидам, кетонам, эфиром кислот, аллиловому и металлизированному спиртам, с количественным выходом, образуя соответствующие тиолацетаты<sup>380</sup>. При реакции с октеном-2 получена смесь равных количеств 2- и 3-ацетилтиопроизводных. К коричному спирту и стильбену ТУК присоединить не удалось<sup>380</sup>. С винилпиридинами ТУК реагирует без катализатора при температурах от  $-20$  до  $+20^\circ$ <sup>381</sup>. При сливании ее на воздухе с винилалкил- и винилариловыми эфирами в результате сильно экзотермической реакции образуются преимущественно  $\beta$ -аддукты  $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ <sup>62, 49</sup>, гидролиз которых представляет удобный способ синтеза  $\beta$ -алкоксигидроксиэтантиолов<sup>49</sup>. ТУК присоединяется к аддуктам, полученным диеновым синтезом из цикlopентадиена и различных диенофилов, причем в случае, когда в молекуле содержится галоид, он также обменяется на тиолацетатную группировку<sup>240</sup>. Инициированное фотохимическое присоединение к алкенам проходило на 95—99% против правила Марковникова<sup>318, 382</sup>. Предложен общий метод синтеза циклических сульфидов, исходя из галоидалканов и ТУК<sup>318</sup>. К 3,3-дифенилбутену ТУК присоединяется в необычно жестких условиях (при длительном нагревании с десятикратным ее избытком в присутствии трет.-бутилпероксида); это объяснено стерической затрудненностью акта переноса цепи, приводящей к повышению вероятности обратного отрыва ацетилтиорадикала с образованием исходного олефина<sup>335</sup>:

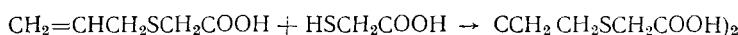


Цепные тиолкислоты: 9(10)-тиолстеариновая, 2-тиолстearиновая, 11-тиолундекановая — синтезированы из соответствующих ненасыщенных кислот и ТУК при освещении ртутной лампой<sup>383</sup>. Аналогичная реакция использована для синтеза модельных веществ при изучении процесса вулканизации<sup>78, 384</sup>. Через стадию присоединения ТУК к лимонену и циклогексену<sup>385</sup>, дигидридиметилсилану и дигидротетраметилсилоксану<sup>386</sup> и дигидротетраметилсилоксану<sup>387</sup> получены соответствующие дитиолы, которые затем использованы для получения каучукоподобных полиалкиленсульфидов путем эмульсионной copolymerизации с исходными<sup>385</sup> или иными<sup>386</sup> диолефинами, либо превращены в кремнийодержащие полиалкиленполисульфиды при эмульсионном окислении кислородом воздуха<sup>387</sup>. При экзотермической реакции ТУК с trimetilalkenylsilanами образуются тиолацетаты и тиолы на их основе, имеющие аномальное строение<sup>260</sup>. Тиокислоты, содержащие две тиоацильные группы, например,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COSH})_2$  или  $\text{HSO}(\text{CH}_2)_6\text{COSH}$ , экзотермично реагируют с метилицлогоексеном, а в присутствии света и перекисей вулканизируют каучук<sup>388</sup>.

В этих же условиях дитиолы  $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$  ( $n=3,6$ ) при освещении обычным светом и нагревании медленно взаимодействуют с циклогексеном и не реагируют с каучуком; реакция несколько ускоряется при УФ-освещении<sup>389</sup>.

**в. Присоединение тиогликолевой (меркаптоуксусной) кислоты.** Тиогликолевая кислота (ТГК) и ее эфиры присоединяются к олефинам несколько менее энергично, чем ТУК. Образующиеся карбоксиметилтиоляты интересны как физиологически активные вещества и предшественники при синтезе различных пенициллинов. Холмберг впервые наблюдал самопроизвольную реакцию ТГК со стиролом и коричным альдегидом и доказал аномальное ее течение<sup>14</sup>. Карап выбрал реакцию между ТГК и стиролом, а также изобутиленом, для доказательства наличия пероксидного эффекта в реакции тиолов с олефинами<sup>20</sup>. Реакцию ТГК с непредельными кислотами и природными ненасыщенными маслами<sup>390, 391</sup>, смесями алkenов типа присутствующих в нефтяных фракциях<sup>358</sup> или торфяной смоле<sup>392</sup> изучали с целью разработки методов их анализа. Полученные из алkenов  $C_7-C_{11}$  S-алкилтиогликолевые кислоты, а также соответствующие им  $\beta$ -алкилсульфонил(сульфонил)уксусные кислоты предложено использовать для их идентификации<sup>392</sup>. С этой же целью могут применяться кристаллические продукты присоединения ТГК к терпеновым углеводородам<sup>79</sup>.

Данные относительно реакции ТГК с натуральным каучуком противоречивы. Холмберг<sup>393</sup> утверждал, что каучук медленно набухает и растворяется в ТГК, присоединяя ее; японские авторы получили при воздействии ТГК на 5%-ный раствор каучука в бензоле аддукт состава  $(C_5H_8)_{10}(HSCH_2COOH)_5$ <sup>394</sup>. Вместе с тем Куннин показал, что ТГК не присоединяется к каучуку ни в присутствии перекисей, ни при длительном освещении УФ-источником света<sup>80, 368, 395</sup>. Этот же автор нашел, что содержащие перекиси циклогексен, дигидромирцен и 1-метилциклогексен реагируют с ТГК экзотермично и аддукты имеют исключительно аномальное строение, что строго доказано на примере метилциклогексена<sup>363</sup>. Медная соль кислоты, образующейся при смешении ТГК с дicyклопентадиеном, обладает fungicidным действием<sup>85</sup>. ТГК присоединена в присутствии перекиси лаурила или при освещении ртутной лампой к непредельным жирным кислотам с длинной цепью и их эфирам<sup>396</sup>, ракцию необходимо вести в избытке съежеперегнанной ТГК<sup>397</sup>; реакция с тиогликолевой кислотой гладко проходит в присутствии перекиси и ингибируется гидрохиноном<sup>398</sup>.



Аномальное присоединение этилтиогликолята в присутствии ДИНИИЗ к винил- и аллиллактамам было более активным, чем такая же реакция алкилтиолов. Аддукты имели заметную активность в качестве предшественников в синтезе пенициллинов при введении в культуральную жидкость гриба *Penicillium chrysogenum*<sup>399</sup>.

**г. Присоединение арилтиолов.** Арилтиолы, а также бензилтиол принадлежат к весьма реакционноспособным тиарам. Самопроизвольное аномальное присоединение тиофенола к стиролу было отмечено еще Познером<sup>13</sup>. Реакция ускоряется при действии света<sup>17</sup>; для присоединения к низшим алkenам требуется длительное нагревание<sup>18</sup>. При 100° бензилтиол и *p*-толилтиол присоединены к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным кетонам<sup>222</sup>. Пероксидный эффект был обнаружен при присоединении тиофенола, тиокрезола, тионафтола и высших тиолов и дитиолов к алкенам (пропену, бутенам, линейным алkenам типа пентадецина)<sup>19</sup>. По-

пытка использовать аномальные аддукты 4-тиолбифенила с алканами для их идентификации не увенчалась успехом, так как температуры плавления алкилбифенилсульфидов и сульфонов, отвечающих гомологическим углеводородам, оказались слишком близкими<sup>400</sup>. При изучении реакций различных тиолов с циклогексеном было установлено, что наиболее активными после ТУК и ТГК были тиофенол и бензилтиол, которые давали на солнечном свету за 25 час. соответственно 65 и 75% аддукта, в то время как для достижения такого же выхода с *d,l*-тиомалоновой кислотой требовалось освещение в течение 117 час. светом с длиной волны 3600 Å<sup>367</sup>. Аналогичные закономерности были найдены при изучении реакции тиолов с циклогексеном, метилциклогексеном, дигидромирценом и каучуком<sup>80, 311</sup>, а также 2-винилпиридином<sup>401</sup>. К 2-метил-5-винилпиридину тиокрезол присоединяли при нагревании<sup>402</sup>, а взаимодействие бензилтиола с кротоновой кислотой и альдегидом, аллиловым спиртом и др. с образованием аномальных аддуктов шло легко в присутствии аскаридола<sup>155</sup>. Арилтиолы были присоединены при кратковременном нагревании без катализаторов к эндоциклической двойной связи 2-арилидениндандионов<sup>403</sup> или 2-арилиден 3-(2Н)-тионафтенондиоксидов<sup>404</sup>; с бензальфенилметилпирацолоном тиофенол реагировал на холода<sup>405</sup>. *p*-Тиокрезол был присоединен в присутствии ПБ к 1-*p*-толил-1-фенилэтену<sup>406</sup>, а тиофенол и бензилтиол — при нагревании к винилсиланам с образованием аддуктов  $\text{RS}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n(\text{CH}_3)_{3-n}$  ( $n=1, 2, 3$ )<sup>407</sup>. Инден реагировал с разнообразными арилтиолами в растворе гептана, образуя аддукты с выходом до 99%<sup>408</sup>.

д. *Присоединение различных тиолов.* В этом параграфе собраны работы, преимущественно преследующие цель синтеза продуктов, имеющих те или иные полезные свойства.

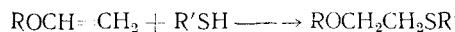
При кипячении эквимолярных смесей тиолов с винилметилкетоном получают  $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  ( $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$ ), могущие применяться в качестве растворителей, пластификаторов, промежуточных соединений при синтезе инсектицидов и флотореагентов<sup>409</sup>, а из бензальцетофенона и *n*-додекантиола в этих же условиях образуется аддукт, испытывавшийся в качестве регулятора при эмульсионной полимеризации<sup>410</sup>. Тиолы и  $\text{H}_2\text{S}$  присоединяются при нагревании без катализатора к производным абиетинового спирта<sup>411</sup> и канифоли<sup>412</sup>, в последнем случае получают флотореагенты для руд. З-Тиофентиол образует при стоянии со стиролом З-тиенил-β-фенилэтилсульфид, являющийся стабилизатором для моторных масел<sup>113</sup>. Присоединение самых разнообразных тиолов к сафrolу и изосафrolу в присутствии аскаридола привело к получению более сотни новых сульфидов, некоторые из которых оказались активными акарицидами и вместе с тем были мало токсичны для теплокровных<sup>413, 414</sup>. С целью синтеза инсектицидных веществ к разнообразным олефинам были присоединены диалкилдитиофосфорные кислоты<sup>415</sup>. Аддукты, легко образующиеся при нагревании дитиокарбоновых кислот с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными альдегидами, кетонами, кислотами, эфирами, нитрилами, сульфонами и сульфоокисями, могут применяться в качестве антиоксидантов и промежуточных продуктов при синтезе лекарственных веществ и ядохимикатов<sup>416</sup>. Для синтеза метионина рекомендуется пропускать метантиол через акриловый альдегид, содержащий катализитические количества перекиси ацетила<sup>417</sup>.

В ряде случаев тиолирование ведет к получению полимерных веществ. Аллилтиол, фенилаллилтиол и другие тиолы с  $\beta, \gamma$ - или  $\gamma, \delta$ -положением двойных связей медленно полимеризуются при стоянии и быстро — при нагревании, если их C=C-связь не слишком экранирована соседними метильными группами<sup>418, 419</sup>. Марвел и сотрудники<sup>385, 386, 420, 421</sup> получили очень большое число полиалкиленсульфидов с молекулярным весом вплоть до 60 000, обладающих в ряде случаев каучукоподобными свойствами, при реакциях различных дитиолов (главным образом гексаметилендитиола, но также и других, в том числе кремнийсодержащих) с разнообразными диолефинами, содержащими неспряженные C=C-связи (диаллил, дibenзальцетон, диаллилфенол, диаллилкарбинол и др.). Реакция была подробно изучена в массе, а также в эмульсионных условиях. Описано приготовление нового класса эластомеров путем присоединения низших алкантиолов по двойным связям бутадиеновых каучуков, проводимого на стадии латекса. Высокая степень насыщения достигается без разрыва основной цепи полиме-

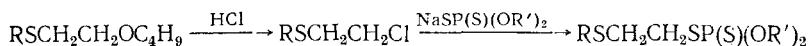
ра; аддукты отличаются высокой термостойкостью, устойчивостью к действию озона и γ-лучей<sup>422, 423</sup>. Например, аддукт с насыщением до 95% C=C-связей метантиолом противостоял атаке озона в течение 300 час. в условиях, в которых неопрен разрушался за 1 час, а бутилкаучук за 20 часов<sup>423</sup>.

*е. Присоединение тиолов к α,β-ненасыщенным эфирам и сульфидам.* Эти реакции рассмотрены в отдельном параграфе, так как являются довольно своеобразными с точки зрения условий их инициирования и особенно ингибирования, что показано в работах нашей лаборатории.

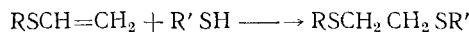
Винилалкиловые эфиры экзотермично реагируют при смешении в присутствии воздуха с достаточно активными тиолами (тиофенолом, ТУК, дитиолами, например, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH)<sub>2</sub>) и даже бутантиолом с высокими выходами, образуя аддукты, на 95—98% состоящие из аномального продукта присоединения<sup>52, 424, 425</sup>:



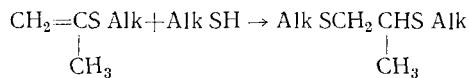
Значительно капризнее реакция с этантиолом, детально изученная по отношению к винилбутиловому и винилэтиловому эфирам<sup>62</sup>. Эти вещества при смешении на воздухе реагируют медленно и всегда дают смеси нормальных и аномальных продуктов. Перекиси, образующиеся при стоянии виниловых эфиров на воздухе, замедляют общую скорость процесса и способствуют нормальному присоединению. Чисто аномальная реакция наблюдалась между свежеперегнанными реагентами в присутствии следов кислорода, остающихся в продуктах, дегазированных путем откачки воздуха до 2—5 мм (с предварительным замораживанием); для количественной реакции в этих условиях требовалось нагревание<sup>62</sup>. Реакция несколько ускоряется в присутствии 0,1—0,2% ДИНИИЗ, а также следов влаги, содержащихся в тиоле<sup>424</sup>. В присутствии ДИНИИЗ тиолы были присоединены против правила Марковникова к виниловому эфиру фталилглицина<sup>426</sup> и к винилариловым эфирам, в том числе эфирам галоидфенолов<sup>65</sup>; аддукты последних обладали инсектицидными свойствами. Аддукты тиолов с винилбутиловым эфиром использованы для лабораторного синтеза инсектицидных 2-этилтиотриалкилдитиофосфатов<sup>47</sup>.



Эфиры 1,2-дитиогликолей различного строения образуются в результате экзотермической реакции при смешении на воздухе различных алкил(арил)тиоэтенов с избытком алкил- или арилтиола<sup>427, 428</sup>:



(где R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, AlkOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), а также 1-алкилтиопропенов с алкилтиолами<sup>75</sup>:



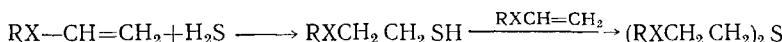
(где Alk=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

Эти реакции, всегда сопровождающие синтезу α,β-ненасыщенных сульфидов из тиолов и ацетилена в щелочной среде, носят гомолитический характер, так как ингибируются гидрохиноном<sup>72</sup>, замедляются при снижении количества кислорода в реакционной среде<sup>427</sup> и вовсе не катализируются щелочами, как это утверждалось ранее<sup>151</sup>. Этантиол при-

соединялся к винилмеркаптобензиазолу при нагревании; меркаптобензиазол в этих условиях не реагировал<sup>429</sup>.

Присоединение тиолов к 1- и 2-арилтиопропенам<sup>74</sup> и к  $\beta$ ,N-пиролидонилэтилвинилсульфиду<sup>430</sup> потребовало нагревания в присутствии ДИНИИЗ.  $\beta$ -Оксигетильтиосульфид дает при нагревании с этантиолом смесь нормальных и аномальных аддуктов, а с  $\beta$ -тиоэтанолом только аномальный 1-(оксигетильтио)-2-тиоэтан<sup>431</sup>.

**ж. Присоединение  $H_2S$  в присутствии радикальных инициаторов.** Если нагревать низшие алкены и  $H_2S$  в стальном автоклаве, не принимая особых мер для устранения кислорода, то присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова, а образующийся тиол реагирует со второй молекулой алкена аномально, так что, например,  $H_2S$  и изобутилен дают в конечном счете  $(CH_3)_3CSCH_2CH(CH_3)_2$ <sup>36</sup>. Для присоединения  $H_2S$  к олефинам в патентах рекомендовались очень жесткие условия как в смысле температуры, так и давления<sup>432–434</sup>. Поэтому на первых порах создалось не совсем правильное впечатление о реакции  $H_2S$  с олефинами: считали, что  $H_2S$  отличается невысокой реакционной способностью и присоединяется по двойным связям преимущественно по правилу Марковникова, причем перекиси и кислород не изменяют порядка его присоединения<sup>1, 4</sup>. Имелось, однако, указание, что в присутствии окислительно-восстановительных систем, состоящих из перекисей и солей Fe, Mg, Mn и др. с сильными неорганическими кислотами (преимущественно HCl), к разнообразным углеводородам с C=C- и C≡C-связями можно присоединять в аномальном направлении не только тиолы, но и  $H_2S$ <sup>435</sup>. Присоединение  $H_2S$  к алканам с целью синтеза первичных тиолов можно проводить под давлением в жидкой фазе, применяя безводный  $FeCl_2$  и 0,5–8% гидроперекиси или перекиси альдегида, кетона, эфира или ароматического углеводорода<sup>436</sup>. Еще в более мягких условиях, при катализе следами кислорода реагируют по гомолитической схеме  $H_2S$  и непредельные соединения с сильными электронодорными заместителями<sup>57, 58, 72</sup>. При этом образуются почти исключительно  $\beta$ -алкокси(алкилтио)этантиолы и  $\beta, \beta'$ -диалкокси(диалкилтио)диэтилсульфиды в соотношениях, зависящих от соотношений реагентов в исходной смеси:



(где X=O,S).

Условия инициирования были подробно изучены на примере реакции  $H_2S$  с винилбутиловым эфиром<sup>57, 58, 437</sup>. Аномальная реакция катализируется аскаридолом и ДИНИИЗ; ПБ неэффективна, вероятно, потому, что она быстро связывается виниловым эфиром с образованием ацилаля  $\beta$ -бензоилацетальдегида<sup>438</sup>. Ингибиование аномального присоединения приводит к появлению в реакционной среде большого количества нестойких нормальных аддуктов. Такое ингибиование наблюдается не только в присутствии гидрохинона, но и под действием перекисей, образующихся при хранении виниловых эфиров, а также избытка кислорода. Проводя реакцию под давлением атмосферного кислорода, получают только нормальные аддукты. Ингибиование кислородом не наблюдается при гомолитическом гидробромировании олефинов в жидкой фазе<sup>439</sup>, имеет место при реакции с тиолами (особенно на примере виниловых эфиров), и, наконец, особенно усиливается при реакциях с  $H_2S$ . Можно заключить, что легкость реакции  $A^+ + O^- \rightarrow A-O^-$ , конкурирующей с передачей цепи, возрастает в следующем ряду:



Строение R<sup>·</sup> в OR-группе винилового эфира также влияет на окисляемость радикала A<sup>·</sup>; так как эффекты ингибиования особенно сильно проявляются в эфирах с разветвленными и сильно падают для эфиров с длинными нормальными цепями<sup>58</sup>. Винилариловые эфиры присоединяют H<sub>2</sub>S значительно медленнее, чем винилалкиловые, требуют длительного нагревания в присутствии ДИНИИЗ, и дают всегда аномальные аддукты<sup>54, 64, 437</sup>. При действии ДИНИИЗ H<sub>2</sub>S присоединяется также к дивиниловому эфиру с образованием дитиолов, содержащих кислородные и тиоэфирные атомы<sup>426</sup>, и к виниллактамам; из винилка-пролактама получены с хорошим выходом как тиол, так и сульфид, а винилпирролидон даже в избытке H<sub>2</sub>S дает исключительно β,β-пирролидонилдиэтилсульфид<sup>440</sup>. Присоединения H<sub>2</sub>S к аллиламину в присутствии ДИНИИЗ идет преимущественно в соответствии с правилом Марковникова, что объясняется ингибирующей ролью амино-группы<sup>441</sup>.

В свете вышеизложенного ясно, что описанные в патентах реакции аномального тиилирования O-, S- и N-винильных соединений следует рассматривать как гомолитические, хотя авторы подчеркивают катализ основаниями<sup>151, 442</sup>.

В последнее время показано, что азосоединения (ДИНИИЗ и другие) или перекиси (ПБ) можно использовать для аномального тиилирования сероводородом различных алkenов в отсутствие воздуха и при добавках воды<sup>443</sup>.

Суммируя результаты всех приведенных выше работ, можно прийти к выводу, что, соблюдая условия, обеспечивающие устранение ингибиторов, H<sub>2</sub>S можно не менее легко, чем тиолы, присоединить к этиленовой связи в присутствии свободнорадикальных инициаторов.

Реакция радикалов HS<sup>·</sup> играет существенную роль в процессах серной вулканизации каучуков<sup>444</sup>. В связи с этим был изучен в среде различных алkenов термический распад двусернистого водорода, являющегося значительно лучшим их донором по сравнению с H<sub>2</sub>S. Оказалось, что стирол и α-алкены являются более активными акцепторами сульфидрильных радикалов по сравнению с β-алкенами и циклогексеном<sup>445</sup>.

3. *Фотохимическое тиилирование*. При инициировании реакций тиильных радикалов фотохимическим путем присоединение приобретает высокую скорость, и различий между тиолами с H<sub>2</sub>S практически не наблюдается.

Впервые ускоряющее действие света на аномальное присоединение тиола было отмечено в 1928 г.<sup>17</sup>. Японские авторы подробно изучили присоединение CH<sub>3</sub>SH к ряду олефинов при действии солнечного света и различных промоторов<sup>362, 446</sup>. Для реакции с аллиловым спиртом в присутствии Hg(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, света и O<sub>2</sub> выход был 93, со светом и O<sub>2</sub> — 61, солью и светом — 33, с солью и O<sub>2</sub> — 22%, а при освещении без промоторов реакция не шла<sup>362</sup>. Аналогичные закономерности обнаружены при реакции CH<sub>3</sub>SH с акриловой кислотой и альдегидом, малеиновой кислотой и стиролом<sup>446</sup>. При освещении солнечным светом в кварцевой аппаратуре тиолы присоединены к ацеталиям винилацетальдегида с образованием аддуктов R'SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OR)<sub>2</sub>, находящих применение при синтезе лекарственных препаратов<sup>447</sup>.

Инициирование УФ-светом<sup>361, 448, 450</sup> оказалось наиболее эффективным. При освещении светом с длиной волны ниже 3000 Å в кварцевой аппаратуре легко наступает фотолиз S—H-связи и H<sub>2</sub>S, а также тиолы быстро и количественно присоединяются к алкенам как в газовой, так и в жидкой фазе с образованием исключительно аномальных аддуктов.

Количественное присоединение  $H_2S$  в жидкой фазе к пропену-1, бутену-1, хлористому винилу, метилакрилату наблюдается при  $0-20^\circ$  и освещении в кварцевой трубке всего в течение 4—10 мин. При двойном избытке  $H_2S$  образуется 15—30% сульфидов и 65—90% тиолов<sup>361, 448</sup>. Диаллил и диаллиловый эфир образуют с  $H_2S$  полимерные аддукты<sup>351</sup>. Применяя промоторы (сенсибилизаторы), подвергающиеся фотолизу при освещении более длинноволновым светом (метиллалкилы<sup>361, 451</sup>, альдегиды, кетоны или другие карбонильные соединения<sup>361, 450</sup>), реакцию проводят в сосуде из стекла пирекс, пропускающего свет с длиной волн от 3200 Å; таким образом, например, присоединяют  $H_2S$  к галоидалканам с образованием галоидированных тиолов и сульфидов<sup>361, 449</sup>. Освещение ртутной лампой применялось для присоединения  $H_2S$  и тиолов к высшим алканам, например, цетену<sup>452</sup>,  $\beta$ -тиоэтанола к винилацетату<sup>453</sup> и хлорвинилу в присутствии ПБ<sup>454, 455</sup>, метантинола к циклогексену<sup>456, 457</sup>, а также винилацетату, винилхлориду и аллиловому спирту (в присутствии  $Hg(SCH_3)_2$  и  $O_2$ )<sup>458</sup>. Различные тиолы взаимодействуют с винилацетатом при освещении в присутствии  $O_2$ , но с добавками ДИНИЗ или ПБ<sup>459</sup>. Дисульфиды (дифенил, дианизил), добавленные в количестве 1—0,5%, сильно ускоряют фотохимическое присоединение пропил- и лауритиолов к стиролу<sup>460</sup>. При промотировании с помощью  $(C_6H_5)_2S_2$  реакцию между винилхлоридом и дитиоэтиленгликолем удается провести быстро и количественно при освещении в пироксевом сосуде лампой накаливания с вольфрамовой нитью<sup>461</sup>. 2-Тиоэтиловые эфиры диолов получают из  $H_2S$  и дивиниловых эфиров ( $CH_2=CHCO(CH_2)_nCOCH_2$ ,  $n=2,3,4$ ) при освещении лампой с 3000—4000 Å в присутствии антрацена, флюорена, дивинилбензола, толуола, тоилола, полихлорстиров<sup>462</sup>. Атмосфере  $O_2$  при освещении УФ-светом активные тиолы — тиофенол, бензилтиол — количественно присоединяются к винилбутиловому эфиру за 3 часа; сравнительно менее активный бутантиол присоединяется менее чем на 30%; в атмосфере  $N_2$  реакция лучше всего промотируется ДИНИЗ, несколько хуже ПБ и  $Hg(SCH_3)_2$ <sup>463</sup>. Присоединение алкантиолов к ундеканолевой кислоте потребовало освещения в кварцевом сосуде в течение 3 час.<sup>434</sup>  $H_2S$  взаимодействует с трифторметилением при облучении лампой накаливания в 500 W в присутствии ПБ; от аддукта отщепляется HF, а также образуются полимеры, содержащие S, F, Cl<sup>465</sup>. Фотохимическое присоединение  $H_2S$  к аллиламингидрохлориду, виниллактамам и др. промотировалось триалкилfosфитами<sup>441</sup>.

В настоящем обзоре была сделана попытка показать те большие возможности для теоретических и практических исследований, которые таятся в простой на первый взгляд реакции тиилирования двойных связей этиленовых соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Куняняц, А. В. Фокин, Усп. химии, **19**, 545 (1950).
2. W. H. Hoffert, K. Wendener, J. Inst. Petrol., **35**, 171 (1949).
3. A. Schöberl, A. Wagner, Methoden Organ. Chemie, Houben-Weil, **IX**, 118 (1955).
4. F. R. Mayo, Ch. Walling, Chem. Revs., **27**, 351 (1940).
5. Ч. Воллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1959; (Н. Й.—Л., 1957).
6. E. E. Reid, Organic Chemistry of bivalent Sulfur, vol. I, II, N. Y., 1958, 1959.
7. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960.
8. M. I. S. Dewar, Electronic Theory of Organic chemistry, L. Oxford Univ. Press, 1949.
9. Я. К. Сыркин, Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1960, т. X, стр. 225; Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 238, 389, 401, 600.
10. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
11. Th. Posner, Ber., **35**, 799 (1902).
12. Th. Posner, Ber., **37**, 502 (1904).
13. Th. Posner, Ber., **38**, 646 (1905).
14. B. Holmberg, Arch. f. Kern. Min. Geol., **12B**, № 47 (1938).
15. B. Holmberg, J. Prakt. Chem. (2), **141**, 103 (1934).
16. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2008 (1933).
17. F. Aschworth, J. N. Burkhardt, J. Chem. Soc., **1928**, 1791.
18. V. N. Ipatieff, H. Pines, B. S. Friedman, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2731 (1938).
19. S. O. Johnes, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2452 (1938).
20. M. S. Kharasch, A. F. Mayo, Chem. Ind., **57**, 752 (1938).
21. M. S. Kharasch, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2491 (1933).

22. M. S. Kharasch, H. Engelmann, F. R. Mayo, J. Organ. Chem., **2**, 288 (1937).
23. D. L. Yabroff, Ind. Eng. Chem., **32**, 257 (1940).
24. J. A. Maurin, R. A. Paris, C. r., **232**, 2428 (1951).
25. R. H. De Deket, J. Brockhuysen, J. Béchet, A. Mortier, Biochim. et biophys. acta, **19**, 45 (1956).
26. M. M. Krevooy, E. T. Нагрет, R. E. Duval, H. S. Wilgus III, L. T. Ditsch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4899 (1960).
27. Y. P. Danely, C. F. Noel, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2511 (1960).
28. B. Sjoberg, Ber., **75**, 18 (1942).
29. S. Colowick, M. Calvin и другие, Glutathione, Acad. Press, N. Y., 1954.
30. R. A. Benesch, R. Benesch, J. Am. Chem. Soc., **77**, 587 (1955).
31. A. J. Ellis, R. M. Golding, J. Am. Chem. Soc., **1959**, 127.
32. F. G. Bordwell, H. M. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6019 (1953).
33. G. Schwarzenbach, H. A. Egli, Helv. chim. acta, **17**, 1176 (1934).
34. W. Ostwald, Ztschr. phys. Chem., **3**, 170 (1889).
35. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мастрюкова, ЖОХ, **25**, 684 (1955).
36. V. N. Ipatieff, B. S. Friedman, J. Am. Chem. Soc., **61**, 71 (1939).
37. F. T. Wall, D. B. Keyes, Ind. Eng. Chem., **26**, 1111 (1934); H. R. Dussey, R. Snow, D. B. Keyes, Там же, **26**, 91 (1934).
38. W. E. Bacon, W. M. Le Sueur, J. Am. Chem. Soc., **76**, 670 (1954).
39. W. E. Bacon, N. A. Meinhardt, W. M. Le Sueur, J. Org. Chem., **25**, 1993 (1960).
40. G. R. Norman, W. M. Le Sueur, T. W. Mastin, J. Am. Chem. Soc., **74**, 161 (1952).
41. C. B. Scott, A. Manefee, D. O. Alford, J. Org. Chem., **22**, 789 (1957).
42. Т. А. Мастрюкова, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, М. Ф. Шостаковский, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 443.
43. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, В. М. Караваева, Сб. «Химия и технология сераогранич. соедин. нефти и нефтепродуктов», Изд. АН СССР, М.—Уфа, 1959, стр. 337.
44. Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1679.
45. E. O. Hook, R. H. Moss, Пат. ФРГ 833807 (1952); С., **1953**, 2182.
46. G. Schrader, Пат. ФРГ 1070171 (1960); РЖХим., **1961**, 10Л—512.
47. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Д. М. Пайкин, М. П. Шабанова, Н. М. Гампер, ДАН, **109**, 777 (1956).
48. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Авт. свид. СССР 111880 (1958).
49. Е. Н. Прилежаева, Н. П. Петухова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 728.
50. Ф. П. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин, Г. М. Андрианова, М. Ф. Шостаковский, Там же, **1962**, 1631.
51. K. Rühlmann, D. Gramer, D. Heuschel, U. Schräpler, J. Prakt. Chem., (4), **10**, 316 (1960).
52. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 284.
53. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Синтезы орг. препаратов, сб. II, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 174.
54. Э. С. Шапиро, Канд. дис., М. ИОХ АН СССР, 1953.
55. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 438.
56. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Там же, **1952**, 478.
57. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Там же, **1954**, 292.
58. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Там же, **1954**, 303.
59. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Там же, **1951**, 560.
60. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Там же, **1951**, 568.
61. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Синтезы орг. соединений, сб. II, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 126.
62. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 357.
63. А. В. Калабина, Е. Н. Прилежаева, З. А. Яковлева, Изв. физ.-хим. НИИ при Иркутском гос. ун-те, им. Жданова, V, вып. I, 193 (1961).
64. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, А. Х. Филиппова, Изв. СО АН СССР, **1962**, 97.
65. А. Х. Филиппова, Канд. дис., Иркутск (ИОХ АН СССР), 1961.

66. F. Kipnis, H. Soloway, J. Orgnfelt, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1783 (1951).  
 67. J. W. Copenhafer, Англ. пат. 642253 (1950); С. А., **45**, 4746 (1951).  
 68. F. Kipnis, J. Orgnfelt, J. Am. Chem. Soc., **73**, 822 (1951).  
 69. F. Kipnis, Ам. пат. 2562042 (1951); С. А., **46**, 1051 (1952).  
 70. Англ. пат. 798458 (1958); С. А., **52**, 13797 (1958).  
 71. Н. И. Уварова, Канд. дис. М., ИОХ АН СССР, 1953.  
 72. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 526.  
 73. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, Усп. химии, **30**, 493 (1961).  
 74. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, **30**, 81 (1960).  
 75. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, **30**, 382 (1960).  
 76. W. M. Lee, Ам. пат. 2020421 (1935); С., **1936**, II, 3946.  
 77. C. G. Moore, R. W. Saville, J. Chem. Soc., **1954**, 2089.  
 78. L. Bateman, R. W. Glasebrook, C. G. Moore, M. Porter, G. W. Ross, R. W. Saville, Там же, **1958**, 2838.  
 79. Ch. M. Buess, Ch. N. Yiannios, W. T. Fitzgerald, J. Org. Chem., **22**, 197 (1957).  
 80. J. I. Сиппен, J. Chem. Soc., **1947**, 36.  
 81. Франц. пат. 782194 (1935); С. А., **29**, 6905 (1935).  
 82. H. Bäht, H. Sogg, Герм. пат. 708261 (1941); С. А., **37**, 3747 (1943).  
 83. H. A. Bruson, T. W. Riener, Ам. пат. 2376340 (1945); С. А., **39**, 3302 (1945).  
 84. A. L. Rummelsberg, Ам. пат. 2373343 (1945); С. А., **40**, 607 (1946).  
 85. H. Guinot, Ph. Le Hénaff, Франц. пат. 1180258 (1959); РЖХим., **1960**, 97605 П.  
 86. C. I. Warell, Ам. пат. 2951874 (1960); РЖХим., **1961**, 17Л—101.  
 87. H. Kiemstedt, Oehl u. Kohle, **39**, 833 (1943).  
 88. C. R. Wilke, W. I. Wrude, Ind. Eng. Chem., **41**, 395 (1949).  
 89. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, ИЛ, Л., 1957.  
 90. W. E. Schulze, G. H. Schort, W. W. Crouch, Ind. Eng. Chem., **42**, 916 (1950).  
 91. J. F. Olin, J. L. Eaton, Ам. пат. 2434510 (1948); С. А., **42**, 2811 (1948).  
 92. J. L. Eaton, J. B. Fenn, Ам. пат. 2468739 (1949); С. А., **43**, 5790 (1949).  
 93. J. L. Eaton, J. F. Olin, Ам. пат. 2443852 (1948); Англ. пат. 616521 (1949); Пат. ФРГ 904528 (1954); С. А., **42**, 7313 (1948); **43**, 4683 (1949); **49**, 2480 (1955).  
 94. J. B. Fenn, J. L. Eaton, Ам. пат. 2481583 (1949); С. А., **44**, 5376 (1950).  
 95. Англ. пат. 602238 (1948); С. А., **43**, 664 (1949).  
 96. W. A. Schulze, W. W. Crouch, Ам. пат. 2454409 (1948); С. А., **43**, 2219 (1949).  
 97. W. A. Schulze, J. P. Lyon, мл., G. H. Short, Ind. Eng. Chem., **40**, 2308 (1948).  
 98. W. A. Schulze, W. W. Crouch, Ам. пат. 2426647—8 (1948); С. А., **42**, 585 (1948).  
 99. Е. Н. Прилежаева, Л. Н. Мер, М. Ф. Шостаковский, Нефтехимия, **2**, 735 (1963).  
 100. A. C. Dees, Ам. пат. 2720509 (1955); С. А., **50**, 5328 (1956).  
 101. R. G. Fanning, A. C. Dees, Ам. пат. 2750352 (1956); С. А., **50**, 5328 (1956).  
 102. R. I. Benzie, G. A. Silverstone, Англ. пат. 823823—4 (1959); 832002 (1960); РЖХим., **1961**, 23Л—183, 13Л—123; 16Л—111.  
 103. R. C. Butler, Ам. пат. 2928880 (1960); С. А., **54**, 11993 (1960); РЖХим., **1961**, 10Л—133.  
 104. H. Guinot, Ph. Le Hénaff, Франц. пат. 1161857 (1958); РЖХим., **1961**, 3Л—58.  
 105. A. P. Lien, D. A. McCauley, B. L. Evering, Ind. Eng. Chem., **41**, 2698 (1949).  
 106. R. T. Bell, C. M. Tacker, Ам. пат. 2447481 (1948); С. А., **42**, 8814 (1948).  
 107. R. T. Bell, Ам. пат. 2441385 (1948); С. А., **42**, 6375 (1948).  
 108. R. T. Bell, C. M. Tacker, Ам. пат. 2498872 (1950); С. А., **45**, 638 (1951).  
 109. R. T. Bell, C. M. Tacker, Ам. пат. 2531601 (1950); С. А., **45**, 3407 (1951).  
 110. R. T. Bell, Ам. пат. 2531602 (1950); С. А., **45**, 3407 (1951).  
 111. R. T. Bell, Ам. пат. 2535831 (1950); С. А., **45**, 3861 (1951).  
 112. H. A. Bruson, I. W. Kroeger, J. Am. Chem. Soc., **62**, 36 (1940).  
 113. I. W. Brooks, S. I. Lukasiewicz, Ам. пат. 2480832 (1948); С. А., **44**, 2035 (1950).  
 114. Англ. пат. 602303 (1948); С. А., **42**, 8814 (1948).  
 115. E. T. Ely, Ам. пат. 2382700 (1945); С. А., **40**, 723 (1946).  
 116. R. T. Bell, C. M. Tacker, Ам. пат. 2479996 (1949); С. А., **44**, 5377 (1950).  
 117. D. E. Badertscher, H. L. Coonradt, D. J. Crowley, Ам. пат. 2386771, 2386772, 2386773, 2386774, 2387225 (1945); С. А., **40**, 584—585 (1946).

118. W. A. Proell, W. F. Wolff, Ам. пат. 2615786 (1952); Англ. пат. 684096 (1952); С. А., 48, 1411, 3991 (1954).
119. R. C. Fuson, C. C. Price, D. M. Burness, J. Org. Chem., 11, 475 (1946).
120. A. Hamilton, R. C. G. Moggridge, F. N. Woodward, J. Chem. Soc., 1948, 47.
121. R. C. Fuson, I. H. Kohnke, J. Org. Chem., 14, 706 (1949).
122. R. L. Frank, P. V. Smith, F. E. Woodward, W. R. Reynolds, P. I. Cantorino, J. Polymer Sci., 3, 39 (1948).
123. R. F. Naylor, J. Chem. Soc., 1947, 1532.
124. K. W. Poznansky, C. Sandvoss, Франц. пат. 787810 (1935); С. А., 30, 1068 (1936).
125. J. A. King, F. H. McMillan, J. Am. Chem. Soc., 68, 632 (1946).
126. A. Mailes, M. Renaudie, C. r., 195, 391 (1932).
127. P. S. Nisson, M. R. Mandelbaum, Ам. пат. 1836183 (1931); С. А., 26, 995 (1932).
128. E. M. Johansen, Ам. пат. 1836171 (1931); С. А., 26, 995 (1932).
129. E. C. Williams, C. C. Allen, Франц. пат. 804482 (1936); Ам. пат. 2052268 (1936); Канад. пат. 385013 (1939); Англ. пат. 464952 (1937); С. А., 31, 3507, 6673 (1937); 30, 7122 (1936); 34, 1333 (1940).
130. C. A. Allen, Англ. пат. 464951 (1937); Ам. пат. 2051807 (1936); Франц. пат. 804483 (1936); С. А., 31, 6673 (1937); 30, 6760 (1936); 31, 3507 (1937).
131. S. Landa, A. Weissmann, J. Mostesky, Coll. Czechoslov. chem. Comm., 24, 2197 (1959).
132. W. C. van Zijl Langhout, H. I. Watermann, J. Appl. Chem. (L.), 4, Pt. 6, 285 (1954).
133. B. H. Schoemaker, H. R. Batchelder, Ам. пат. 2211990 (1940); С. А., 35, 464 (1941).
134. Е. Ф. Рудакова, А. С. Великовский, Нефт. х-во, 25, № 6, 49 (1947).
135. Chem. Engng, 58, 176 (1951).
136. W. A. Schulze, Ам. пат. 2392554—5 (1946); 2426647 (1947); 2427309 (1947); 2502596 (1950); С. А., 40, 2349 (1946); 42, 585, 406 (1948); 44, 5895 (1950).
137. J. P. Lyon мл., Ам. пат. 2435545 (1948); С. А., 42, 3425 (1948).
138. G. H. Short, Ам. пат. 2610981 (1952); С. А., 47, 600 (1953).
139. P. F. Wagner, Ам. пат. 2592089 (1951); С. А., 46, 11227 (1952).
140. B. Loev, R. H. Goschop, Ам. пат. 2951875 (1960); РЖХим., 1961, 22Л—67.
141. М. А. Коршунов, В. А. Бухарова, А. М. Кутин, М. И. Фарберов, «Химия и технология сераорганич. соединений нефти и нефтепродуктов», Сб. VI, Гостехиздат, М.—Уфа, 1963.
142. F. M. Smith, J. E. Pritchard, Ам. пат. 2842526 (1956); С. А., 52, 19253 (1958).
143. D. Hartman, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 72, 631 (1950).
144. C. S. Marvel, E. D. Weil, Там же, 76, 61 (1954).
145. H. I. Backer, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 67, 884 (1948).
146. H. I. Backer, G. I. De Jong, Там же, 70, 377 (1951).
147. H. I. Backer, R. Van der Ley, Там же, 70, 564 (1951).
148. Франц. пат. 797606 (1936); С. А., 1936, II, 1062.
149. E. Keyssner, Герм. пат. 669961 (1939); Ам. пат. 2163176 (1939); С. А., 33, 5415, 7819 (1939).
150. W. Zerweck, W. Вгиннег, Пат. ФРГ 887504 (1953); С. А., 48, 1266 (1954).
151. W. Reppe и другие, Ann., 601, 81 (1956); Герм. пат. 624845 (1936); С. А., 30, 4871 (1936).
152. R. B. Thompson, J. A. Chenicek, T. Symon, Ind. Eng. Chem., 44, 1659 (1952).
153. E. Profft, Chem. Technik, 7, 577 (1955).
154. J. L. Szabo, E. T. Stiller, J. Am. Chem. Soc., 70, 3667 (1948).
155. R. Brown, W. E. Johnes, A. R. Pinder, J. Chem. Soc., 1951, 3315.
156. K. Rühlmann, H. Schräpler, D. Gramer, J. Prakt. chem., (4), 10, 325 (1960).
157. D. W. Beesing, W. P. Tyler, D. M. Kurtz, S. A. Harrison, Analyt. Chem., 21, 1073 (1949).
158. М. Ф. Шостаковский, Сб. Проблемы механизма химических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1953, стр. 160.
159. A. Schöberl, Ber., 80, 379 (1947).
160. A. Schöberl, A. Wagner, Hoppe-Seyler's Ztschr. physiol. Chem., 304, 97 (1956).
161. A. Schöberl, G. Lange, Ann., 599, 140 (1956).
162. B. Nicolet, J. Am. Chem. Soc., 53, 3066 (1931).
163. M. S. Kharasch, Ch. F. Fuchs, J. Org. Chem., 13, 97 (1948).
164. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. А. Азовская, Г. В. Дмитриева, ЖХХ, 30, 1123 (1960).

165. S. Ruhemann, J. Chem. Soc., **87**, 17, 461 (1905).  
 166. R. B. Thompson, Ind. Eng. Chem., **43**, 1638 (1951).  
 167. R. B. Thompson, Ам. пат. 2492335—6 (1949); C. A., **44**, 5496—7 (1950).  
 168. E. A. Fehnel, M. Carmack, J. Am. Chem. Soc., **71**, 84 (1949).  
 169. F. Kipnis, J. Ornfelt, Там же, **71**, 3571 (1949).  
 170. J. R. Stephens, J. J. Huddock, M. P. Kleinholtz, Там же, **73**, 4050 (1951).  
 171. Л. К. Мушкало, З. И. Лановская, Укр. хим. ж., **21**, 631 (1955).  
 172. Л. К. Мушкало, З. И. Шокол, ЖОХ, **30**, 1023 (1960).  
 173. K. Rühlmann, D. Heuchel, U. Schräpler, D. Gramer, J. Prakt. Chem., **11**, 40 (1960).  
 174. F. Kipnis, J. Ornfelt, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3554 (1949).  
 175. H. Gilman, L. Fullhart, J. F. Cason, J. Org. Chem., **21**, 826 (1956).  
 176. W. Davey, J. R. Gwilt, J. Chem. Soc., **1957**, 1015.  
 177. H. Gilman, L. F. Cason, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3469 (1950).  
 178. L. Fullhart, Iowa State Coll. J. Sci., **22**, 27 (1947); C. A., **42**, 1907 (1948).  
 179. A. H. Herz, D. S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4657 (1953).  
 180. W. D. Stephens, L. Field, J. Org. Chem., **24**, 1576 (1959).  
 181. W. Reid, W. Marx, Ber., **90**, 2683 (1957).  
 182. C. S. Marvel, A. H. Markhardt, J. Polymer Sci., **6**, 71 (1951).  
 183. C. S. Marvel, H. Wexler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6318 (1953).  
 184. A. Mustafa и другие, Там же, **78**, 5011 (1956).  
 185. J. W. Ralls, R. M. Dodson, B. Riegel, Там же, **71**, 3320 (1949).  
 186. A. Mustafa и другие, Там же, **82**, 2597 (1960).  
 187. F. A. Fluckiger, Ber., **9**, 468 (1876).  
 188. A. Bayer, Ber., **28**, 640 (1895).  
 189. O. Wallach, Ann., **305**, 224 (1899).  
 190. C. Harris, C. Stirm, Ber., **34**, 1931 (1901).  
 191. P. L. Hooper, A. K. Macbath, J. R. Price, J. Chem. Soc., **1934**, 1147.  
 192. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвиц, ЖОХ, **18**, 1493 (1948).  
 193. Z. Földi, J. Kollonitsch, J. Chem. Soc., **1948**, 1683.  
 194. F. Arndt, R. Schwaz, C. Martius, E. Aron, Rev. fac. sci. univ. Istanbul, **A.13**, 57 (1948); C. A., **42**, 4176 (1948).  
 195. F. Asinger и другие, Ann., **610**, 1 (1957).  
 196. M. Tiel, F. Asinger, G. Trümpler, Ann., **619**, 137 (1958).  
 197. F. Arndt, P. Nachtway, J. Pusch, Ber., **58**, 1633 (1925).  
 198. F. Arndt, J. Pusch, Ber., **58**, 1648 (1925).  
 199. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 118.  
 200. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвиц, ЖОХ, **19**, 2148 (1949).  
 201. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, ЖОХ, **27**, 624 (1957); Избранные труды. И. Н. Назарова, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 278.  
 202. Niro Murata, Hideo Arai, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., **59**, 129 (1956); C. A., **51**, 1039 (1957).  
 203. R. H. Snyder, M. E. Chiddix, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1002 (1944).  
 204. E. Rothstein, J. Chem. Soc., **1940**, 1553, 1560.  
 205. R. Gaudry, G. Nadeau, Canad. J. Res., **26B**, 226 (1948).  
 206. E. H. Pierson, M. Giella, M. Tishler, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1450 (1948).  
 207. E. H. Pierson, M. Tishler, Ам. пат. 2523633 (1950); 2584496 (1952); C. A., **45**, 7588 (1951); **46**, 8673 (1952).  
 208. Z. Brzowsky, Польск. пат. 42864 (1960); РЖХим., **1961**, 20Л—232.  
 209. M. E. Cunningham, L. K. Beach, Ам. пат. 2626282 (1953); C. A., **48**, 709 (1954).  
 210. I. R. Catch, A. H. Cook, A. R. Graham, S. J. Heilbron, Nature, **159**, 578 (1947); J. Chem. Soc., **1947**, 1609.  
 211. Sh. Jamada, I. Chibata, R. Tsurui, J. Pharmac. Soc. Japan, **73**, 123 (1953); C. A., **47**, 11132 (1953).  
 212. W. H. Vinton, Ам. пат. 2427582 (1948); C. A., **42**, 212 (1948).  
 213. Z. Brzowsky, Roczn. chem., **93**, 217 (1959); РЖХим., **1960**, 4934.  
 214. M. Hunt, R. N. Richards, Ам. пат. 2776996 (1957); C. A., **51**, 8781 (1957).  
 215. W. H. Vinton, Ам. пат. 2461013 (1949); C. A., **43**, 6664 (1949).  
 216. J. Boile, Франц. пат. 976673 (1951); C. A., **48**, 1420 (1954).  
 217. C. D. Hurd, L. L. Gershbein, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2328 (1947).  
 218. B. H. Hall, B. K. Howe, J. Chem. Soc., **1949**, 2723.  
 219. H. Weber, Пат. ФРГ 855704 (1952); C. A., **52**, 15565 (1958).  
 220. L. L. Gershbein, Ch. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **69**, 241 (1947).  
 221. Th. Posner, Ber., **40**, 4788 (1907).  
 222. B. H. Nicolet, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1098 (1935).  
 223. W. H. Mills, J. B. Withworth, J. Chem. Soc., **1927**, 2750.  
 224. E. A. Bertkees, E. B. Hotelling, M. B. Neuwirth, J. Org. Chem., **22**, 1185 (1957).

225. J. Bougault, P. Chabrier, C. r., **224**, 395 (1947).  
 226. Ch. Rappé, Arkiv kemi, **16**, 181 (1960).  
 227. O. Süs, Ann., **559**, 92 (1948).  
 228. E. W. Cook, S. Kushner, Англ. пат. 609722 (1948); 615628 (1949); Ам. пат. 2552478 (1951); 2494745 (1950); С. А., **43**, 1796, 4687 (1949); **44**, 5395 (1950); **46**, 144 (1952).  
 229. R. Trave, P. Colombo, Gazz. chim. ital., **79**, 233 (1949).  
 230. R. B. Woodward, R. N. Eastman, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2229 (1946).  
 231. C. E. Buchmann, H. Cohen, Там же, **66**, 847 (1944).  
 232. B. R. Baker и другие, J. Org. Chem., **12**, 138, 160 (1947).  
 233. H. Fisselmann, P. Shippak, Ber., **87**, 835 (1954).  
 234. M. Frankel, D. Gertner, J. Chem. Soc., **1961**, 459.  
 235. Z. Földi, Acta chim. acad. scient. hung., **5**, 187 (1954).  
 236. W. Dietrich, H. Weber, Пат. ФРГ 859457 (1952); С. А., **48**, 2088 (1954).  
 237. E. I. Morgan, E. Friedmann, Biochem. J., **32**, 733 (1938).  
 238. J. F. Mulvaney, J. G. Murphy, R. L. Evans, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2428 (1948).  
 239. J. G. Hendrickson, L. F. Hatch, J. Org. Chem., **25**, 1747 (1960).  
 240. C. Knuth, A. Bayley, W. A. Lazier, J. Org. Chem., **19**, 845 (1954).  
 241. A. Емт, Чехосл. пат. 85677 (1956); С. А., **51**, 8782 (1957).  
 242. L. W. Newton, Англ. пат. 663201 (1951); Ам. пат. 2603616 (1952); С. А., **47**, 3337, 5431 (1953).  
 243. A. Lüttringhans, H. Mergz, Arch. Pharmazie, **293/65**, 881 (1960).  
 244. А. Н. Пудовик, М. Г. Имадев, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 917.  
 245. А. Н. Пудовик, Усп. химии, **23**, 547 (1954).  
 246. P. O. Towney, Ам. пат. 2535174 (1950); С. А., **45**, 3409 (1951).  
 247. O. Beyer, Angew. Chemie, **61**, 229 (1949).  
 248. R. Rapaport, A. Smith, M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc., **69**, 693 (1947).  
 249. M. W. Hartman, Ам. пат. 2413917 (1947); С. А., **41**, 2446 (1947).  
 250. G. B. Bachmann, H. A. Levine, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2341 (1947).  
 251. R. O. Clinton и другие, Там же, **67**, 594 (1945).  
 252. D. A. Shirley, J. W. Alsobrook, Там же, **73**, 2963 (1951).  
 253. N. Kreutzkamp, J. Puhatsch, Arch. Pharmazie, **291/63**, 463 (1958).  
 254. M. Akagi, I. Aoki, Jakugaki Zasshi, **77**, 1814 (1957); С. А., **52**, 6263 (1958).  
 255. R. M. Ross, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3458 (1949).  
 256. R. M. Ross, F. W. Rath, Там же, **73**, 129 (1951).  
 257. R. M. Ross, H. D. Bushey, R. I. Rollit, Там же, **73**, 540 (1951).  
 258. J. M. Stewart, C. H. Chang, J. Org. Chem., **21**, 635 (1956).  
 259. J. M. Stewart, I. Klundt, K. Reacock, Там же, **25**, 913 (1960).  
 260. Б. Миронов, Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 85.  
 261. K. D. Gundermann, F. Micheel, Ann., **578**, 45 (1952).  
 262. K. D. Gundermann, R. Thomas, Ber., **89**, 1263 (1956).  
 263. R. L. Heath, A. Lambert, J. Chem. Soc., **1947**, 1477.  
 264. R. L. Heath, A. Lambert, Англ. пат. 584793 (1947); С. А., **41**, 5142 (1947).  
 265. A. Lambert, H. A. Pigott, Англ. пат. 584789 (1947); С. А., **41**, 5143 (1947).  
 266. L. F. Cason, C. C. Wanser, J. Am. Chem. Soc., **73**, 142 (1951).  
 267. D. J. Drain, F. J. Macrae, Англ. пат. 793965 (1958); С. А., **53**, 2156 (1959).  
 268. C. T. Bahner, Ам. пат. 2511961 (1950); С. А., **44**, 8942 (1950).  
 269. W. E. Parham, F. L. Lamp, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1293 (1951).  
 270. C. L. Arens, P. A. Hellgarten, J. Chem. Soc., **1957**, 3407.  
 271. А. Е. Кретов, ЖРФХО, **62**, 1 (1930).  
 272. J. R. Alexander, H. McCombie, J. Chem. Soc., **1931**, 1913.  
 273. O. B. Helferich, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1216 (1920).  
 274. M. A. Stahmann, C. Golumbic, W. H. Stein, J. S. Fruton, J. Org. Chem., **11**, 719 (1946).  
 275. A. H. Ford-Moore, R. A. Peters, R. W. Wakelin, J. Chem. Soc., **1949**, 1754.  
 276. R. A. Peters, R. W. Wakelin, Biochem. J., **41**, 555 (1947).  
 277. W. Reppe, H. Ufer, Герм. пат. 636077 (1936); Англ. пат. 444501; С. А., **31**, 704 (1937); **30**, 5810 (1936).  
 278. E. Kohler, H. Potter, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1316 (1935).  
 279. A. H. Ford-Moore, J. Chem. Soc., **1949**, 2433.  
 280. F. G. Bordwell, W. H. McKellin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1985 (1950).  
 281. Detlef Delfs, Ам. пат. 2219006 (1941); 2291798 (1943); С. А., **35**, 1901 (1941); **37**, 779 (1943).  
 282. R. C. Morris, E. C. Shokal, Ам. пат. 2452949 (1948); С. А., **43**, 2237 (1949).  
 283. R. C. Morris, J. L. Van Winkle, Ам. пат. 2495467 (1950); С. А., **44**, 4509 (1950).  
 284. W. Lorenz, Пат. ФРГ 876691 (1953); С. А., **48**, 12167 (1954).

285. Т. Намавага, J. Pharmac. Soc. Japan, **74**, 17 (1954); С. А., **49**, 1640 (1955).
286. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, В. А. Азовская, Н. Г. Старова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2239.
287. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, Р. Я. Толчинская, Н. Г. Старова, ЖОХ, **31**, 52 (1961).
288. R. B. Thompson, J. A. Chenecek, T. Symon, Ind. Eng. Chem., **50**, 797 (1958).
289. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, М. П. Шабанова, Л. Д. Ефимова, Сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 346.
290. A. H. Ford-Mooge, J. Chem. Soc., **1949**, 2126.
291. D. C. England и другие, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5116 (1960).
292. K. E. Rapp, и другие, Там же, **72**, 3642 (1950).
293. И. Л. Кнуниэнц, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 261.
294. И. Л. Кнуниэнц, А. И. Щекотихин, А. В. Фокин, Там же, **1953**, 282.
295. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова, А. Б. Терентьев, ДАН, **127**, 575 (1959).
296. W. L. Thompson. Dissert. Abstrs., **16**, 243 (1956); С. А., **50**, 7720 (1956).
297. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнеорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 116.
298. М. Рговег, Ам. пат. 2835690 (1958); С. А., **54**, 4359 (1960).
299. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, ДАН, **93**, 499 (1953).
300. R. Back, G. Trick, C. McDonald, C. Sivertz, Canad. J. Chem., **32**, 1078 (1954).
301. M. Onyszuk, C. Sivertz, Там же, **33**, 1034 (1955).
302. C. Sivertz, W. Andrews, W. Elsdon, K. Graham, J. Polymer Sci., **19**, 587 (1956).
303. R. Pallen, C. Sivertz, Canad. J. Chem., **35**, 723 (1957).
304. C. Sivertz, J. Phys. Chem., **63**, 34 (1959).
305. M. S. Kharasch, Inst. int. chim. Solvay 8<sup>e</sup> Conseil chim. Univ. Bruxelles Rapp. 177, 1950, Disc. 197; С. А., **47**, 3253 (1953).
306. M. S. Kharasch, W. Nudenberg, G. I. Mantell, J. Org. Chem., **16**, 524 (1951).
307. M. S. Kharasch, W. Nudenberg, F. Kawahara, Там же, **20**, 1550 (1955).
308. K. E. Russel, J. Phys. Chem., **58**, 437 (1954); A. G. Brook и другие, Canad. J. Chem., **38**, 159 (1958); A. H. Ewald, Trans. Faraday Soc., **55**, 792 (1959).
309. J. Maurin, R. Pâris, C. r., **231**, 1297 (1950).
310. R. A. Gregg, D. M. Alderman, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3740 (1948).
311. J. I. Cunneen, J. Chem. Soc., **1947**, 134.
312. См. <sup>6</sup>, т. II, стр. 31—32.
313. Ch. Walling, S. Seymour, K. B. Wolfstrom, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2559 (1948).
314. Ch. Walling, W. Helmreich, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1144 (1959).
315. S. J. Cristol, G. D. Brindell, Там же, **76**, 5699 (1954).
316. J. I. G. Cadogan, D. H. Hey, Quart. Rev., **8**, 308 (1954).
317. M. Evans, Inst. int. chim. Solv. 8<sup>e</sup> Conseil de Chim. Univ. Bruxelles, 1951, Disc. 198.
318. W. A. Hewett, Dissert. Abstrs., **16**, 24 (1956); С. А., **50**, 6307 (1956); F. G. Bordwell, W. A. Hewett, J. Org. Chem., **23**, 636 (1958).
319. F. G. Bordwell, R. D. Chapman, W. H. McKellin, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3637 (1954).
320. B. Holmberg, Arkiv kemi, **2**, 567 (1950).
321. A. T. Blomquist, J. Wolinsky, J. Org. Chem., **23**, 551 (1958).
322. М. Ф. Шостаковский, Н. К. Кульбовская, Е. П. Грачева, В. Н. Лада, Л. М. Якушина, ЖОХ, **32**, 709 (1962).
323. N. P. Neureiter, F. G. Brodwell, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5354 (1960).
324. J. I. Cunneen, W. P. Fletcher, T. W. Shipley, R. I. Wood, Trans. and Proc. Inst. Rubber Ind., **1958**, 34/5, No. 6.
325. H. L. Goering и другие, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3588 (1952); **77**, 3465 (1955).
326. H. L. Goering, Angew. Chemie, **70**, 479 (1958).
327. P. I. Abell, Ch. Chiao, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3610 (1960).
328. P. I. Abell, B. A. Böhm, J. Org. Chem., **26**, 252 (1961).
329. H. L. Goering, D. J. Releya, D. W. Larson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 348 (1956).
330. F. G. Bordwell, W. A. Hewett, Там же, **79**, 3493 (1957).
331. H. L. Goering, D. J. Releya, K. L. Howe, Там же, **79**, 2502 (1957).
332. H. Behringier, W. Kley, Ann., **595**, 160 (1955).
333. H. L. Goering, D. W. Larsen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2653 (1957); **81**, 5937 (1959).
334. Ph. S. Skell, R. G. Allen, Там же, **82**, 1511 (1960).

335. J. Weinstock, S. N. Lewis, Там же, **79**, 6243 (1957).
336. G. Brindell, Organic Sulfur Compounds, Ed. N. Kharasch, Pergamon Press, N. Y.—L. P., vol. **1**, 121 (1961).
337. P. D. Bartlett и другие, J. Am. Chem. Soc., **68**, 6 (1946); **69**, 2553 (1947).  
P. D. Bartlett, Organic chemistry, Gilman, N. Y., 1953, vol. III, 55—70.
338. J. A. Benson, W. M. Johnes, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6045 (1956).
339. S. J. Cristol, G. D. Brindell, J. A. Reeder, Там же, **80**, 635 (1958).
340. S. J. Cristol, R. P. Arganbright, Там же, **79**, 6039 (1957).
341. J. Harmon, Ам. пат. 2390099 (1945); С. А., **40**, 1865 (1946).
342. R. A. Jacobson, Ам. пат. 2199799 (1940); С. А., **34**, 5968 (1940).
343. J. E. Fields, Англ. пат. 717591 (1954); С. А., **49**, 4984 (1955).
344. Y. Hachihama, H. Sumimoto, Technol. Repts Osaka Univ., **7**, 463 (1957); РЖХим., **1960**, 7586.
345. K. Jamagashi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem., Sec., **80**, 764 (1959); РЖХим., **1960**, 47549.
346. D. Hartman, Ам. пат. 2515120 (1950); С. А., **44**, 8942 (1950).
347. Англ. пат. 680637 (1952); Пат. ФРГ 831841 (1952); С. А., **48**, 4581, 7622 (1954).
348. H. Miyoshi, R. Oda, Kôgyo Kagaku Zasshi, **59**, 224 (1956); С. А., **51**, 10413 (1957).
349. J. F. Ford, R. C. Pikeithly, V. O. Young, Tetraedron, **4**, 325 (1958).
350. A. A. Oswald, J. Org. Chem., **24**, 443 (1959); **26**, 842 (1961); A. A. Oswald, F. Noel, Там же, **26**, 2948 (1961).
351. H. Brederbeck, A. Wagner, A. Kottenthaler, Angew. Chemie, **70**, 73 (1958); Ber., **93**, 2415 (1960).
352. A. Kottenthaler, Diss. Dokt. Naturw. Techn. Schule Stuttgart, 1959; РЖХим., **1960**, 34920Д.
353. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, ДАН, **80**, 373 (1951).
354. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Сб. Проблемы механизма химических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1953, стр. 215.
355. L. L. J. Beckwith, B. L. Lee, J. Chem. Soc., **1961**, 1304.
356. R. E. Fester, A. W. Larchar, D. R. Lipcomb, B. C. Kusick, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5606 (1956).
357. Th. Nachmann, R. Berkenbosch, Rec. trav. chim. Pays.-Bas, **68**, 745 (1949).
358. H. Hoog, E. Eichwald, Там же, **58**, 481 (1939).
359. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Туторская, ЖОХ, **32**, 833 (1962).
360. J. W. Fordham, C. L. Sturm, J. Polymer Sci., **33**, 503 (1958).
361. W. E. Vaughan, F. F. Rust, J. Organ. Chem., **7**, 475 (1942).
362. T. Kaneko, J. Chem. Soc. Japan, **59**, 1139 (1938); С. А. **33**, 2106 (1939).
363. A. Fontijn, J. W. T. Sprinks, Canad. J. Chem., **35**, 1384 (1957).
364. См.<sup>6</sup>, стр. 30.
365. B. Holmberg, E. Schjanberg, Arch. Chem. Min. Geol., **14A**, № 7 (1940).
366. B. Sjoberg, Ber., **74**, 64 (1941).
367. B. Weibull, Arch. Chem. Min. Geol., **23A**, N 18 (1946).
368. J. Cunneen, India-Rubber J., **114**, 543 (1948).
369. A. Schöberl, A. Wagner, Naturwiss., **34**, 189 (1947).
370. H. Behringer, Ber., **81**, 326 (1948).
371. M. M. Farlow, Ам. пат. 2406362 (1946); С. А., **40**, 7233 (1946); J. Biol. Chem., **176**, 71 (1948).
372. Англ. пат. 592631 (1947); С. А., **42**, 2277 (1948).
373. R. Mozingo, I. F. McFherson, K. Folker, Англ. пат. 638513 (1950); С. А., **44**, 8365 (1950).
374. К. Сиратоновий, М. Бајлон, Гласник Хем. друштва, 23—24, 157 (1958—1959); РЖХим., **1961**, 8Ж—116.
375. J. F. Fraser, L. N. Owen, G. Shaw, Biochem., J., **41**, 328 (1947).
376. W. A. Lazier, A. A. Pavlic, W. J. Reppe, Ам. пат. 2422246 (1947); С. А., **41**, 6277 (1947).
377. L. Bateman, R. W. Glazebrook, Chem. Ind., **1951**, 1093.
378. E. Schjanberg, Ber., **74**, 1751 (1941).
379. E. K. Ellingboe, Ам. пат. 2423641 (1947); С. А., **42**, 3774 (1948).
380. B. R. Brown, W. E. Johnes, A. R. Pinder, J. Chem. Soc., **1951**, 2123.
381. W. H. Vinton, Ам. пат. 2607776 (1952); С. А., **47**, 6989 (1953).
382. F. G. Bordwell, W. A. Hewett, J. Org. Chem., **22**, 980 (1957).
383. N. H. Koenig, G. S. Sasin, D. Swern, Там же, **23**, 1525 (1958).
384. L. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Moore, J. Chem. Soc., **1958**, 2846.
385. C. S. Marvel, L. E. Olson, J. Polymer Sci., **26**, 23 (1957).
386. C. S. Marvel, H. N. Cripps, J. Polymer Sci., **9**, 53 (1952).
387. P. V. Bonsignore, C. S. Marvel, S. Benerjee, J. Org. Chem., **25**, 237 (1960).
388. J. I. Cunneen, J. Appl. Chem. (London), **2**, 353 (1952).
389. J. I. Cunneen, Rubber Chem. a. Technol., **26**, 360 (1953).

390. G. Axberg, B. Holmberg, Ber., **66**, 1193 (1933).
391. R. Hueter, Герм. пат. 648936 (1933); Ам. пат. 2113807 (1938); С. А., **31**, 8548 (1937); **32**, 4251 (1938).
392. B. Smith, S. Heenström, Acta chem. scand., **8**, 1111 (1954).
393. B. Holmberg, Ber., **65**, 1349 (1932).
394. S. Kambara, A. Hayashi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., **54**, 68 (1951); С. А., **47**, 1419 (1953).
395. J. I. Cunneen, Rubber. Chem. and Technol., **21**, 41 (1948).
396. N. H. Koenig, S. Swern, J. Am. Chem. Soc., **79**, 362, 4235 (1957).
397. S. P. Fore, R. T. O'Connell, L. A. Goldblatt, J. Amer. Oil Chem. Soc., **35**, 225 (1958).
398. E. Larson, B. O. Osberg, Acta chem. scand., **14**, 768 (1960).
399. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 163.
400. L. T. Lester, G. F. Rodgers, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1674 (1944).
401. W. H. Vinton, Ам. пат. 2607775 (1952); С. А., **47**, 6989 (1953).
402. M. Yoshida, H. Kimagae, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **80**, 1367 (1959); РЖХим., **1961**, 3Ж-145.
403. A. Mustafa, J. Chem. Soc., **1951**, 1370.
404. A. Mustafa, M. M. Salam, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1980 (1959).
405. S. Ruhemann, J. Chem. Soc., **87**, 461 (1905).
406. W. E. Truce, J. A. Simms, H. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5411 (1953).
407. C. G. Overberger, J. E. Mulvaney, F. M. Beringer, J. Org. Chem., **21**, 1311 (1956).
408. A. A. Oswald, Там же, **25**, 467 (1960).
409. H. S. Rothrock, Ам. пат. 2010828 (1935); С. А., **29**, 6673 (1935).
410. R. L. Frank, S. S. Drake, P. V. Smith, мл., C. Stevens, J. Polymer Sci., **3**, 50 (1948).
411. E. Ott, Ам. пат. 2052210 (1936); С. А., **30**, 7089 (1936).
412. J. N. Borglin, E. Ott, Ам. пат. 2055727 (1936); С. А., **30**, 7089 (1936).
413. E. A. Prill, A. Hertzell, J. M. Arthur, Contribs Boyce Thompson Inst., **14**, 127 (1946).
414. M. E. Synerholm, A. Hertzell, V. Cullmann, Там же, **15**, 35 (1947).
415. Н. Н. Мельников, К. Д. Швецова-Шиловская, ЖОХ, **23**, 1352 (1953).
416. R. B. Thompson, J. A. Chencicsek, Ам. пат. 2846461 (1958); РЖХим., **1960**, 81980 II.
417. J. C. Vander-Weele, Ам. пат. 2521677 (1950); С. А., **45**, 1161 (1951).
418. J. V. Braun, R. Myrijhan, Ber., **59**, 1202 (1926).
419. J. V. Braun, Th. Plate, Ber., **67**, 281 (1932).
420. C. S. Marvel и другие, Rec. Chem. Progr., **12**, 185 (1951); J. Polymer Sci., **6**, 127, 711, 717 (1951); **8**, 713 (1952); **9**, 53 (1952).
421. C. S. Marvel и другие, J. Am. Chem. Soc., **70**, 993 (1948); **72**, 5026, 1978 (1950); **73**, 481, 1064, 1097 (1951); **75**, 1997 (1953).
422. G. E. Meyer, W. E. Gibbs, F. I. Naples, R. M. Pierson, W. M. Saltman, R. N. Schrock, L. O. Tewksburg, G. S. Trick, Rubber World, **136**, 529, 695 (1957).
423. G. E. Meyer, F. I. Naples, H. M. Rice, Там же, **140**, 435 (1959).
424. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1104.
425. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро, Е. В. Дуброва, ЖОХ, **28**, 3311 (1958).
426. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 517.
427. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Там же, **1954**, 517.
428. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Там же, **1955**, 906.
429. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Там же, **1958**, 1250.
430. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Т. Я. Огибина, Там же, **1961**, 1524.
431. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Там же, **1958**, 1244.
432. W. J. Burk, F. T. Peters, Канад. пат. 428507 (1945); С. А., **39**, 5254 (1945).
433. E. C. Williams, C. Ch. Allen, Ам. пат. 2052268 (1935); С. А., **1936**, II, 4048.
434. Англ. пат. 572810 (1945); С. А., **43**, 7952 (1949).
435. J. M. Höffelmann, R. Bergkenbosch, Англ. пат. 532676 (1941); Ам. пат. 2352435 (1944); С. А., **36**, 1045 (1942); **38**, 5506 (1944).
436. W. L. Welsh, Ам. пат. 2925433 (1960); РЖХим., **1961**, 7Л-91.
437. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 728.

438. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, В. А. Неттерман, ДАН, **103**, 265, (1955).
439. J. Urushibara и другие, Bull. Chem. Soc. Japan, **12**, 138, 173 (1937); **14**, 323 (1939); С. А., **31**, 4641, 5754 (1937); **34**, 367 (1940).
440. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 68.
441. S. D. Turk, R. L. Louthan, R. L. Corb, S. R. Bresson, J. Org. Chem., **27**, 2846 (1962).
442. W. Reppe, F. Nicolai, Герм. пат. 624622 (1936); Англ. пат. 444262 (1936); С., 1936, II, 868.
443. P. S. Pinkney, Ам. пат. 2551813 (1951); С. А., **45**, 9559 (1951); P. D. May, J. A. Ridgway, мл., F. T. Wadsworth, Ам. пат. 2865965 (1958); РЖХим., **1960**, 85770 П.
444. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, ЖОХ, **26**, 2476 (1956).
445. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, ЖОХ, **28**, 1632 (1958).
446. Т. Канеко, S. Mii, J. Chem. Soc. Japan, **59**, 1382 (1938); С. А., **33**, 2106 (1939).
447. Х. Сабуро, М. Рюя, Японск. пат. 2213 (1959); РЖХим., **1961**, 6Л91.
448. W. E. Vaughan, E. E. Rust, Ам. пат. 2398479 (1946); С. А., **40**, 3765 (1946).
449. W. E. Vaughan, E. E. Rust, Ам. пат. 2398480 (1946); С. А., **40**, 3766 (1946).
450. W. E. Vaughan, E. E. Rust, Ам. пат. 2398481 (1946); Ам. пат. 2411983 (1946); С. А., **40**, 3764 (1946); **41**, 2999, 2068 (1947).
451. T. W. Evans, W. E. Vaughan, F. F. Rust, Ам. пат. 2376675 (1945); 2411961 (1946); С. А., **39**, 3533 (1945); **41**, 2068 (1947).
452. Датск. пат. 53650 (1942); С. А., **41**, 3700 (1947).
453. W. H. C. Rueggеберг, J. Chernack, J. M. Rose, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2292 (1948).
454. R. C. Fuson, J. B. Ziegler, J. Org. Chem., **11**, 510 (1946).
455. W. H. C. Rueggеберг, W. A. Cook, E. E. Reid. Там же, **13**, 110 (1948).
456. D. Barnard, J. M. Fabian, H. P. Koch, J. Chem. Soc., **1949**, 2442.
457. G. Augrey, D. Barnard, C. G. Moore, Там же, **1953**, 3179.
458. T. Hoshino, K. Jamagashi, Y. Ichikawa, J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sec., **74**, 510 (1953); Proc. Japan Acad., **29**, 55 (1953); С. А., **48**, 5789 (1954).
459. K. Jamagashi, K. Nakazima, Nippon Kagaki Zasshi, **75**, 1086 (1954); С. А., **51**, 14596 (1957).
460. M. S. Kharasch, W. Nudenberg, T. H. Meltzer, J. Org. Chem., **18**, 1233 (1953).
461. W. H. C. Rueggеберг, W. A. Cook, Ам. пат. 2810687 (1957); РЖХим., **1960**, 53751П.
462. W. R. Nuttall, G. D. Jones, Ам. пат. 2873239 (1959); РЖХим., **1960**, 53750.
463. K. Jamagashi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **80**, 1361, A105-A106 (1959); РЖХим., **1961**, 2Ж 134.
464. N. H. Koepig, D. Swerdlow, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4235 (1957).
465. П. Н. Яровенко, А. С. Васильева, ЖОХ, **31**, 3021 (1961).

Институт органической химии  
АН СССР  
им. Н. Д. Зелинского