

УДК 547.311 : 547.422.22—31

**РЕАКЦИИ ОКИСЕЙ АЛКЕНОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ  
С РАСШИРЕНИЕМ ОКСИРАНОВОГО КОЛЬЦА**

*Л. Н. Гробов, А. П. Синеоков и В. С. Этлис*

ОГЛАВЛЕНИЕ

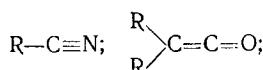
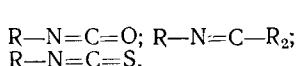
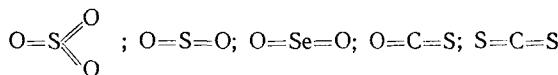
1. Введение . . . . .	1574
2. Реакции с $\text{SO}_3$ , $\text{SO}_2$ и $\text{SeO}_2$ . . . . .	1574
3. Реакции с сероокисью углерода и с сероуглеродом . . . . .	1576
4. Реакции окисей алкенов с изоцианатами . . . . .	1579
5. Взаимодействие алкеноксидов с соединениями, содержащими группы $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{N}- \end{array}$ , $\text{---C}\equiv\text{N}---$ и $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \end{array}$ . . . . .	1581
6. Реакции окисей алкенов с изотиоцианатами . . . . .	1582

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что окиси алкенов являются очень реакционноспособными соединениями. Их многочисленные реакции достаточно полно изучены и описаны в литературе<sup>1—4</sup>. Большинство реакций окисей алкенов сопровождается раскрытием эпоксидного кольца. Значительно меньше изучены реакции, сопровождающиеся расширением цикла. Среди этих реакций наиболее известны реакции димеризации окисей и реакции окисей с альдегидами и кетонами, приводящие к получению диоксоланов.

Изучена также реакция окисей с угольным ангидридом, приводящая к циклическим эфирам угольной кислоты. Этот процесс был осуществлен и в промышленном масштабе. Получающиеся алкенкарбонаты находят применение в органическом синтезе, в качестве растворителей и для получения полимеров. Методы получения алкенкарбонатов, их свойства и применение описаны в обзорах<sup>5—6</sup>.

В настоящее время получены циклические продукты при реакции окисей и с некоторыми другими соединениями, содержащими кратные связи. Такими соединениями являются:

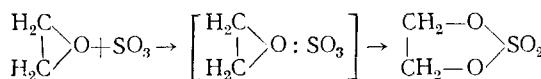


**2. РЕАКЦИИ С  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  И  $\text{SeO}_2$**

Окиси алкенов реагируют с ангидридами некоторых неорганических кислот, образуя циклические эфиры.

Так, при взаимодействии трехокиси серы с окисью этилена в диоксане был получен этиленсульфат. Предполагается, что первоначально об-

разуется координационное соединение трехокиси серы с окисью этилена, которое затем перегруппировывается в эфир<sup>7</sup>:



Вместо диоксана можно применять *p*-оксатиан<sup>8</sup>. Циклические алкенсульфаты, содержащие 2—6 атомов углерода, получают взаимодействием соответствующей окиси алкена с  $\text{SO}_3$  в газовой фазе при 140°. В некоторых случаях реагенты разбавляют инертным газом. На 1 моль окиси берут 0,1—7,5 моля  $\text{SO}_3$ . Образовавшиеся циклические алкенсульфаты извлекают из реакционной смеси сублимацией<sup>9</sup>.

Более подробно изучено присоединение к окисям алкенов сернистого ангидрида. При пропускании  $\text{SO}_2$  в окись этилена при температуре ниже 0° образуется молекулярное соединение состава  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_2$ <sup>10</sup>. Такое соединение используется для окуривания почв, так как температура кипения этого молекулярного соединения  $\text{SO}_2$  с окисью этилена значительно выше (~20°), чем температура кипения составляющих компонентов.

Для получения этиленсульфита реакцию проводят при повышенной температуре как без катализатора, так и в присутствии различных катализаторов. Если реакцию проводят без катализатора, то смешанные в жидкой фазе и находящиеся под давлением окись этилена и сернистый ангидрид нагревают при 140°. Как указывается в патенте, исходные вещества реагируют при этом почти полностью<sup>11</sup>.

В качестве катализаторов процесса предложены пиридин, амины, амиды, фосфины<sup>12</sup>, а также соли четвертичных аммониевых оснований<sup>13, 14</sup>.

Образующийся в присутствии катализаторов полимер этиленсульфита деполимеризуют нагреванием при 140—150°<sup>13, 15</sup>. Термическим разложением полисульфита можно получить также пропиленсульфит, однако полициклогексенсульфит не дает мономерного продукта, а образует циклогександиол и циклопентиальдегид.

Распад полисульфитов может также происходить под действием кислорода воздуха, перекисей и гидроперекисей, а также под действием УФ света даже при комнатной температуре. При такой инициированной деполимеризации удается также получить и циклогексенсульфит из соответствующего полисульфита<sup>16</sup>.

Метод может найти применение для синтеза таких циклических сульфитов, которые другим путем получить не представляется возможным. Так, например, прямым взаимодействием глицидола с  $\text{SO}_2$  удалось получить 3-оксипропиленсульфит, не полученный ранее другим путем<sup>14</sup>.

Для увеличения выхода этиленсульфита рекомендуется проводить реакцию окиси этилена с  $\text{SO}_2$  в этиленсульфите или в смеси этиленсульфита с его полимером<sup>17</sup>.

В качестве катализаторов реакции окиси этилена с  $\text{SO}_2$  можно использовать также активированный уголь, окись алюминия,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MnSO}_4$  и фосфаты при температуре 120—150°. В случае применения активированного угля (140—160°) наряду с этиленсульфитом образуется диоксан (в отношении 1 : 1)<sup>18</sup>.

Дискан образуется также при термическом разложении полиэтиленсульфита, полученного в присутствии солей четвертичных аммониевых оснований. Наряду с ним образуются ацетальдегид и вода<sup>14</sup>.

Для получения циклических сульфитов предлагается также пропускать газообразные окиси алкенов с  $\text{SO}_2$  в молекулярном соотношении

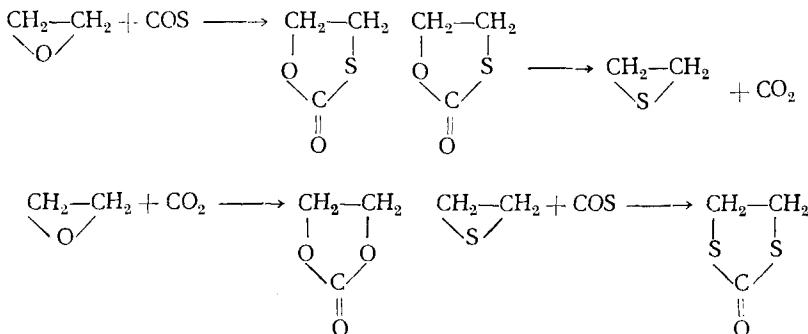
1 : 2 над катализаторами при 200° и давлении. Давление выбирают таким образом, чтобы продукт реакции улетучивался с катализатора вместе с непрореагировавшими исходными веществами. Катализатором в этом случае может быть активированный уголь, обработанный щелочью или AgNO<sub>3</sub> и затем щелочью. Применяют также катализаторы устойчивые к сере, например сульфиды никеля или вольфрама или их смесь. Из отходящих газов конденсируют циклический эфир. Можно также конденсировать получающийся эфир вместе с непрореагировавшими веществами и затем разделять смесь разгонкой<sup>19</sup>.

Другие методы получения циклических сульфитов и их свойства см.<sup>20</sup>.

Двуокись селена в присутствии тетраэтиламмонийбромида также присоединяется к некоторым окисям алkenов с образованием циклических эфиров селенистой кислоты<sup>21</sup>. Этим путем были получены этилен-, пропилен-, и 3-хлорпропиленселениты. Продукт взаимодействия SeO<sub>2</sub> с окисью циклогексена не удалось выделить в чистом виде. С окисью trimetilen образуется, по-видимому, линейный полимерный эфир селенистой кислоты.

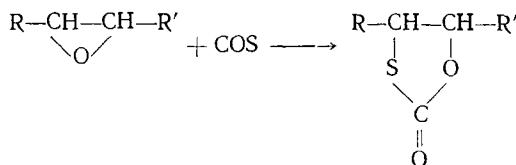
### 3. РЕАКЦИЯ С СЕРООКСИСЮ УГЛЕРОДА И С СЕРОУГЛЕРОДОМ

Реакции сернистых аналогов угольного ангидрида, COS и CS<sub>2</sub> с окисями алkenов и свойства получающихся продуктов значительно менее изучены. При 150° под давлением в присутствии trimetilамина из окиси этилена и COS образуется сополимер этилентиолкарбоната и этиленсульфида<sup>22</sup>; в присутствии тетраэтиламмонийбромида образуются два продукта: этиленкарбонат и этилендитиолкарбонат<sup>23, 24</sup>. Для объяснения их образования была предложена следующая схема:



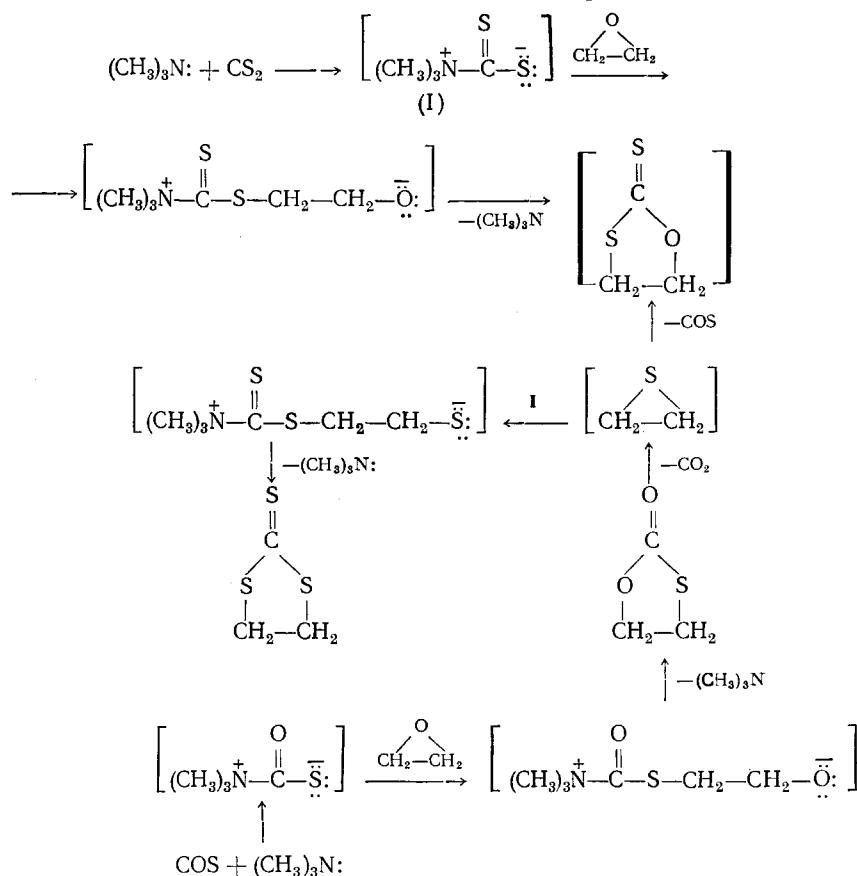
Было показано, что этиленмонотиолкарбонат в присутствии окиси этилена и кристаллического тетраэтиламмонийбромида действительно распадается на этиленсульфид и CO<sub>2</sub> при 40—50°<sup>25</sup>.

При реакциях окиси пропилена, эпихлоргидрина<sup>23,24</sup>, 1-хлор-2,3-эпоксибутана и 1,2-дихлор-3,4-эпоксибутана с сероокисью углерода образуется только один продукт по схеме:



Окись циклогексена и такие симметричные окиси, как 2,3-эпоксибутан и 1,4-дихлор-2,3-эпоксибутан, с сероокисью углерода не реагируют<sup>26</sup>.

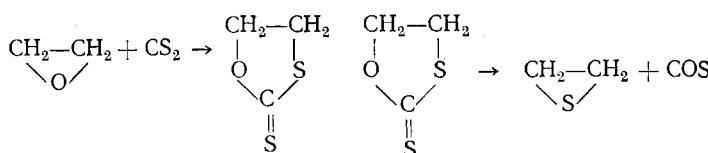
Сероуглерод также реагирует с окисями алkenов с расширением цикла. Этим способом Дарден и сотрудники<sup>27, 28</sup> получили ряд алкен-тритиокарбонатов. Реакцию проводили в жидкой фазе под давлением азота при избытке окиси олефина. Максимальный выход этилентритиокарбоната был получен при молекулярном соотношении сероуглерод: окись этилена 1 : 2,5 в присутствии 0,5 мол. % trimетиламина. Побочно образуются CO<sub>2</sub> и COS, причем количество образующегося CO<sub>2</sub> увеличивается с уменьшением отношения CS<sub>2</sub> : окись олефина:

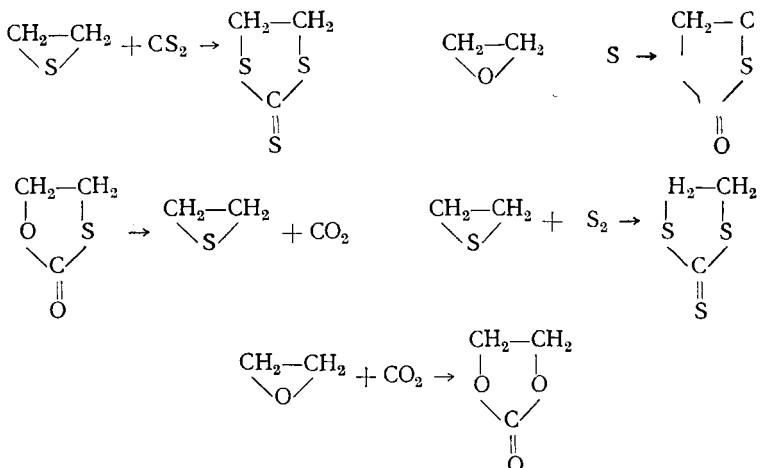


Этиленсульфид, промежуточное образование которого предполагается по этому механизму, не был выделен из продуктов реакции.

Этим же методом авторы получили пропилентритиокарбонат, цикло-сентритиокарбонат, фенилэтилентритиокарбонат и 4-циано-1,2-циклогексентритиокарбонат.

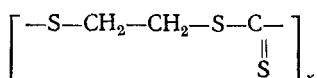
При эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ реакция протекает иначе. В этом случае из окиси этилена и CS<sub>2</sub> образуется смесь этилентритиокарбоната и этиленкарбоната в молекулярном соотношении 2 : 1<sup>29</sup>. Их образование может быть представлено схемой<sup>30</sup>:



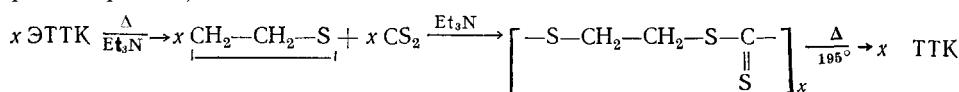


Отсутствие среди продуктов реакции этилендитиолкарбоната, который мог бы получиться за счет взаимодействия образующейся в процессе реакции COS с этиленсульфидом, указывает на то, что скорость взаимодействия последнего с  $\text{CS}_2$  значительно больше скорости реакции с COS.

В связи с предложенной схемой реакции авторами была более подробно изучена реакция этиленсульфида с сероуглеродом. Реакцию проводили в присутствии триэтиламина в качестве катализатора. Оказалось, что температура оказывает значительное влияние на эту реакцию. Если при  $100^\circ$  единственным продуктом ее является этилентритиокарбонат, то при  $25^\circ$  кроме него образуется 37% сополимера этиленсульфида и сероуглерода состава:

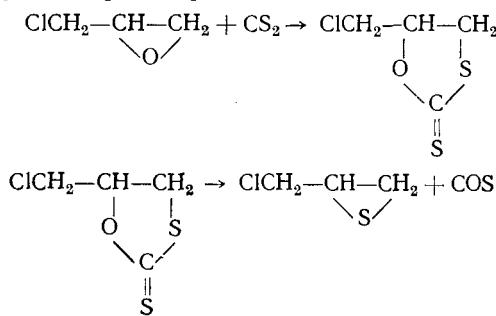


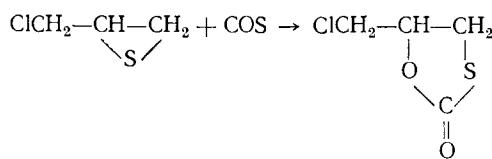
При  $195-200^\circ$  этот сополимер разлагается с образованием этилентритиокарбоната. Все сказанное может быть представлено схемой (ЭТТК — этилентритиокарбонат)<sup>29</sup>:



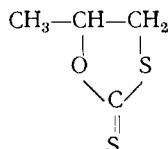
Распад первоначально получающегося этилендитиолкарбоната, происходящий в присутствии окиси и тетраэтиламмонийбромида также был подтвержден экспериментально<sup>31</sup>.

При реакции эпихлоргидрина с сероуглеродом образуется 3-хлорпропиленмонотиолкарбонат и тиоэпихлоргидрин. Их образование может быть представлено следующим рядом реакций:



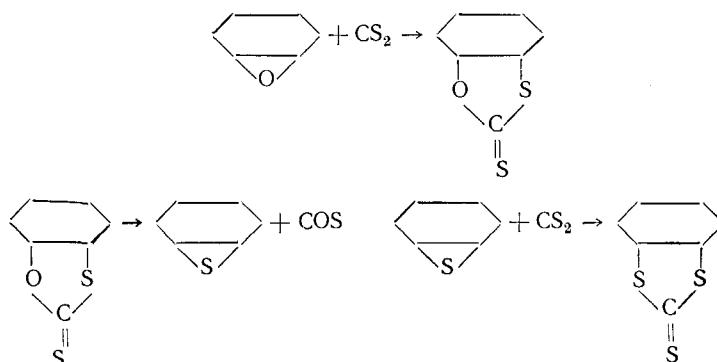


В качестве основного продукта реакции окиси пропилена с COS был выделен пропилентиолтионкарбонат строения:



Было выделено также небольшое количество этиленсульфида.

При реакции окиси циклогексена с сероуглеродом образуются циклогексентритионкарбонат, небольшое количество циклогексентиолтионкарбоната и сероокись углерода:



Реакции алкентиокарбонатов см.<sup>32—52</sup>.

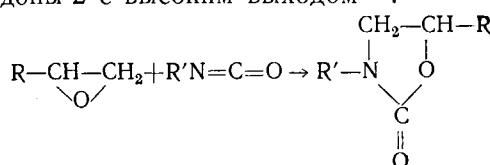
#### 4. РЕАКЦИЯ ОКИСЕЙ АЛКЕНОВ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Окиси этилена, пропилена, стирола, эпихлоргидрина вызывают тримеризацию изоцианатов. Так, трифенилизоцианурат был получен при реакции окиси этилена с фенилизоцианатом при комнатной температуре и 100°<sup>53</sup>. Тримеризация изоцианатов ускоряется в присутствии третичных аминов<sup>54—57</sup>.

Каталитическое действие окисей в присутствии оснований обусловлено, вероятно, образованием биполярного иона  $\begin{array}{c} + \quad | \quad | \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{C} - \text{C} - \bar{\text{O}} \\ | \quad | \quad | \quad | \end{array}$ , существование

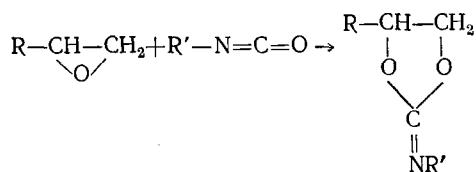
вания которого доказано экспериментально<sup>58</sup>.

При проведении реакции изоцианатов с окисями алkenов в присутствии тетраэтиламмонийбромида или иодистого калия в диоксане, диметилформамиде или ацетонитриле при 150—200° были получены замещенные оксазолидоны-2 с высоким выходом<sup>54</sup>:

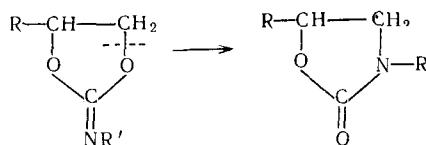


Оксазолидоны-2 были также получены взаимодействием фенилизоцианата и эпоксидов без растворителя при 180—200°<sup>59-61</sup>. Катализаторами реакции служит пиридин, трибензиламин, хлористый цинк, хлористый литий, хлорное железо, динатрийфталат, щелочи, нафтенат свинца. Вместо эпоксидов в реакции с изоцианатами могут быть использованы карбонаты или сульфиты 1,2-диолов, а также циклические карбонаты α-оксикислот и их сернистые и азотистые аналоги<sup>59, 61, 62</sup>, распадающиеся при нагревании с образованием окисей олефинов. В указанных условиях всегда образуются 3,5-дизамещенные оксазолидоны-2, так как раскрытие эпоксидного или карбонатного кольца происходит у незамещенного атома углерода<sup>61</sup>. С высоким выходом 3-фенилоксазолидоны-2 были выделены при взаимодействии этиленкарбоната с изоцианатом при 130—160° в присутствии N-метилморфолина<sup>63</sup>.

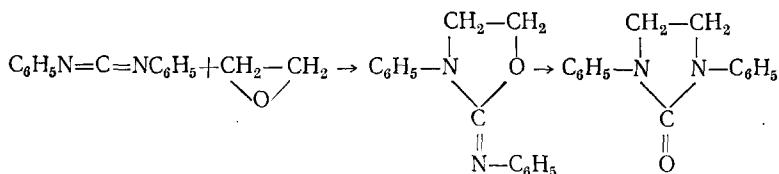
Из вышесказанного следует, что реакция между изоцианатами и эпоксидами протекает по связи N=C изоцианата. Однако при детальном исследовании данной реакции Гульбинс и Хаманн<sup>64, 65</sup> показали, что первым актом реакции является присоединение окиси олефина по связи C=O изоцианата с промежуточным образованием 2-фенилимино-1,3-диоксолана:



который в условиях реакции перегруппировывается в оксазолидон-2. Это было доказано с помощью встречного синтеза. Из фенилизоцианидди-хлорида и динатрийгликолята был получен 2-фенилимино-1,3-диоксолан, который при нагревании до 200° в присутствии хлористого лития перегруппировался в оксазолидон. Аналогичная реакция протекает при 100° под действием хлористого алюминия<sup>66</sup>. Перегруппировка протекает таким образом, что диоксолановое кольцо разрывается между атомом кислорода и незамещенной CH<sub>2</sub>-группой:

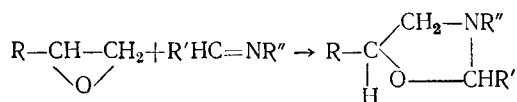


Карбодиимины по своей структуре и реакционной способности напоминают изоцианаты, поэтому при взаимодействии их с эпоксидами или алkenкарбонатами в присутствии хлористого лития, пиридина при 200° можно было ожидать образование замещенных иминооксазолидинов. Однако вместо этих продуктов выделены циклические мочевины, производные имидозолидона-2. Как показали Гульбинс и Хаманн<sup>65</sup>, в данном случае первоначально образуется иминооксазолидин, который с разрывом связи C—O превращается в 1,3-дифенилимидозолидон-2:



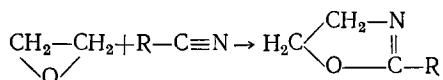
### 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКЕНОКСИДОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГРУППЫ $\text{C}=\text{N}-$ , $-\text{C}\equiv\text{N}$ И $\text{C}=\text{C=O}$

Реакции окисей алkenов с соединениями, содержащими связи  $\text{C}=\text{N}-$  и  $-\text{C}\equiv\text{N}$  были исследованы Ода и сотрудниками<sup>67, 68</sup>. В присутствии четыреххлористого олова (5—10 мол. %) окиси этилена, пропилена и эпихлоргидрина присоединяются к основаниям Шиффа с образованием оксазолидинов:



Реакции проводили в четыреххлористом углероде при 10—20°. N-*тетр*-бутилазометин реагирует с окисями олефинов с невысоким выходом в отсутствие катализатора, что можно объяснить его высокой нуклеофильностью. Применение в качестве катализатора трехфтористого бора привело к снижению выхода.

При взаимодействии окисей алkenов с нитрилами<sup>68</sup> были выделены ожидаемые оксазолины:



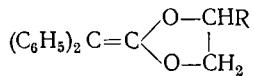
где R = CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH.

Реакцию проводили в среде концентрированной серной кислоты при 5—10°. Наличие побочных реакций требовало применения двойного избытка эпоксида, но выход целевого продукта был очень низким (до 21%). В случае окиси пропилена и ацетонитрила выделены два изомерных оксазолина. Преимущественное раскрытие эпоксидного цикла у вторичного атома углерода свидетельствует о механизме S<sub>N</sub>1, который включает атаку нитрила на ион карбония, что приводит к раскрытию кольца протонированного эпоксида.

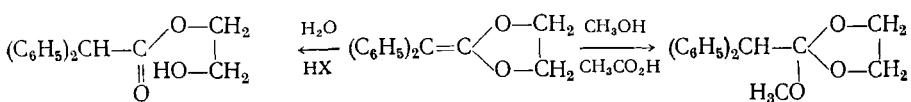
Дифенилацетонитрил реагирует с окисями этилена, пропилена в присутствии амида натрия с образованием имидолактонов<sup>65</sup>.

При наличии системы связей  $\text{C}=\text{C=O}$  в кетенах можно ожидать образование продуктов их взаимодействия с эпоксидами как по связи C=C, так и по связи C=O.

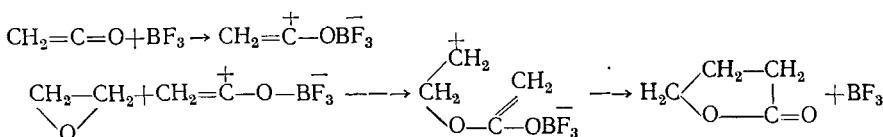
Дифенилкетен при взаимодействии с окисью стирола, с феноксипропеноксидом, этилен- и пропиленкарбонатами при 180—200° в присутствии хлористого лития образует циклические ацетали дифенилкетена<sup>65</sup>:



В ИК-спектрах полученных соединений наблюдалась сильная полоса поглощения при 6,05 μ (1653 cm<sup>-1</sup>), обусловленная двойной C=C-связью; полосы поглощения карбонильной группы не было обнаружено. Строение ацеталей было подтверждено получением орто-эфира дифенилуксусной кислоты при взаимодействии ацетала из дифенилкетена и окиси этилена с метанолом в присутствии уксусной кислоты, а также образованием β-оксиэтилового эфира дифенилуксусной кислоты при гидролизе:



Таким образом, было доказано, что дифенилкетен реагирует с эпоксидами по связи C=O. Перегруппировка ацетала в  $\gamma$ -лактон не наблюдалась. В противоположность этому, Ода и сотрудники<sup>70</sup> показали, что алифатические и ароматические  $\alpha$ -окиси реагируют с кетеном в присутствии эфирата трехфтористого бора по связи C=C с образованием  $\gamma$ -лактонов:

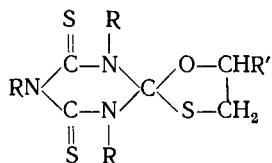


Лактоны получались с выходом ~10% при пропускании кетена в эфирный раствор эпоксида в присутствии 5 мол.% эфирата трехфтористого бора при 5–50°. Таким путем из окисей этилена, пропилена, стиrolа и эпихлоргидрина были получены, соответственно,  $\gamma$ -бутиrolактон,  $\gamma$ -валеролактон,  $\gamma$ -фенил- $\gamma$ -бутиrolактон и  $\gamma$ -хлорметил- $\gamma$ -бутиrolактон.

## 6. РЕАКЦИИ ОКИСЕЙ АЛКЕНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ

Взаимодействие окисей алkenов с ближайшими сернистыми аналогами изоцианатов — изотиоцианатами протекает весьма своеобразно.

Простейший изотиоцианат — метилизотиоцианат — реагирует с окисью этилена в присутствии тетраэтиламмонийбромида с образованием 1,3,5- trimetilgексагидротриазин-2,6-дитион-4-спиро-2-оксатиолана-1,3<sup>71</sup>:

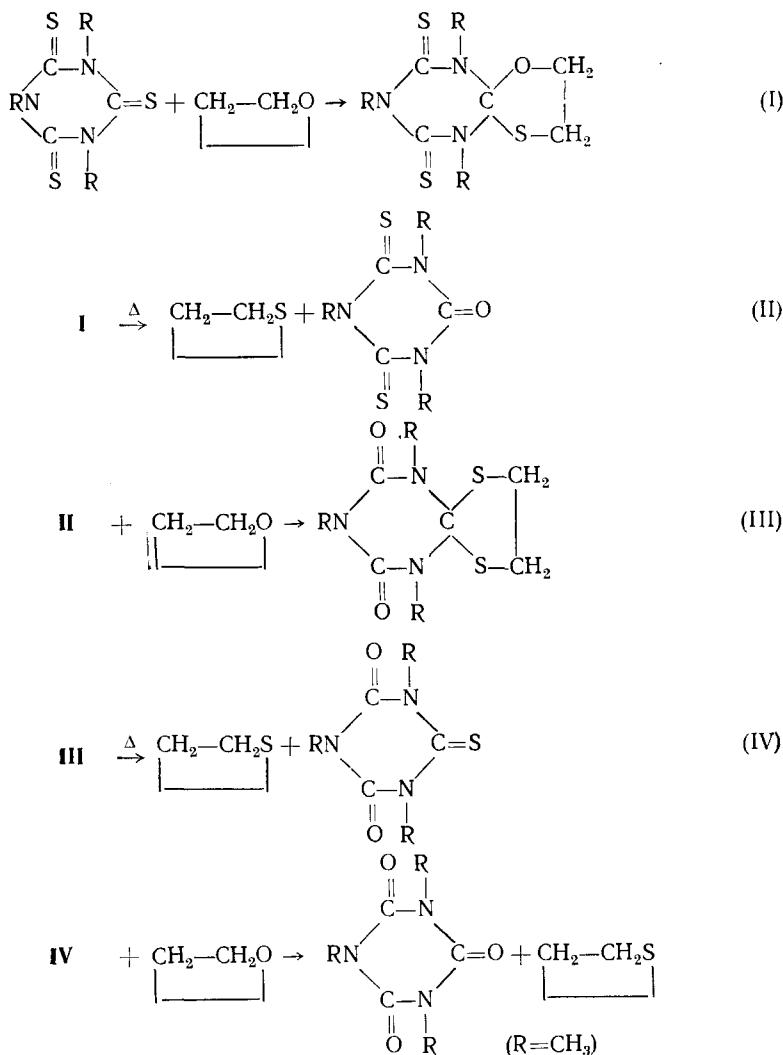


где R=CH<sub>3</sub>, R'=H.

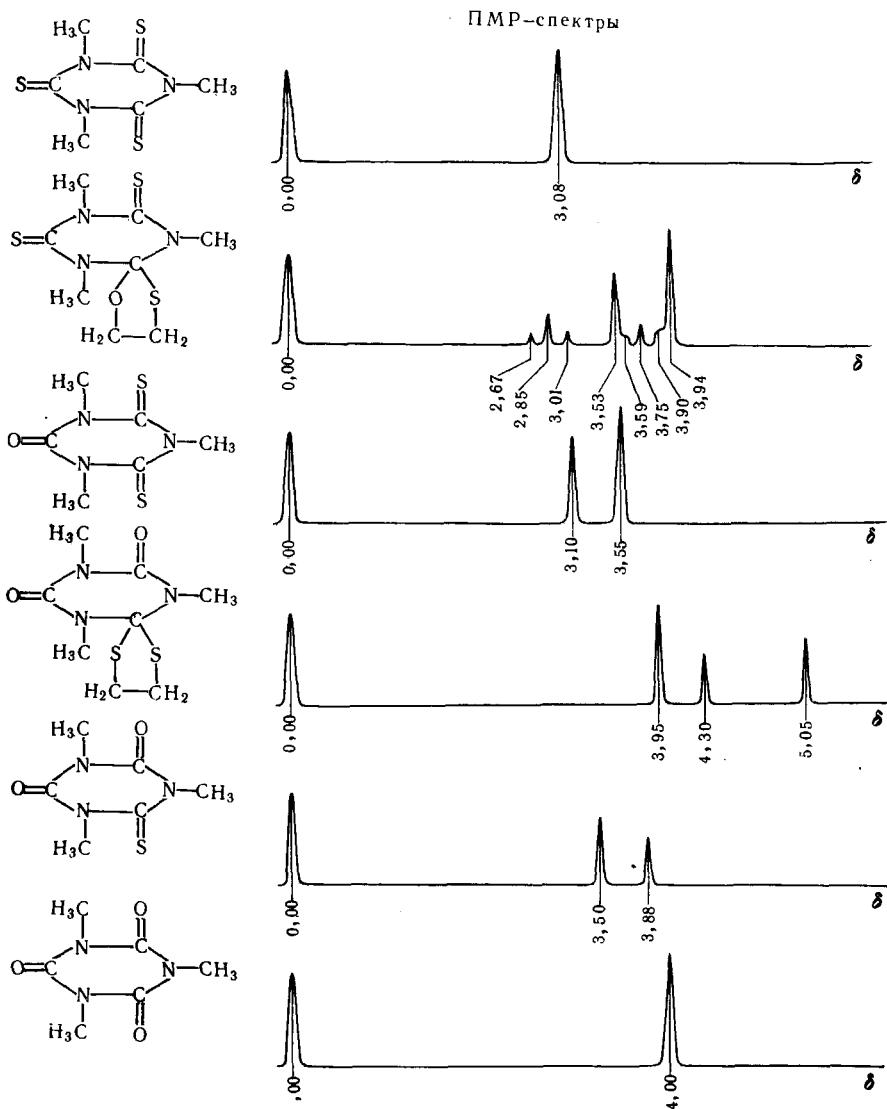
Данное соединение при нагревании в диоксане до 200° распадается с выделением этиленсульфида и trimetilditiоизоцианурата; окисление его азотной кислотой приводило к trimetiliзоцианурату. Было доказано, что получение спиранового соединения протекает через образование trimetилового эфира тритиоизоциануровой кислоты, который затем реагирует по связи C=S с окисью этилена<sup>72</sup>. Тrimetiltritiоизоцианурат был получен trimеризацией метилизотиоцианата в растворе окисей в присутствии каталитических количеств триэтиламина или пиридина. Аналогичная реакция протекает также в растворе триэтиламина в присутствии каталитических количеств окисей алkenов, т. е. последние в сочетании с третичными аминами вызывают trimеризацию метилизотиоцианата. В отсутствие окисей реакция не проходит.

Выделенный trimetiltritiоизоцианурат вступает в реакцию с окисью этилена, пропилена, с эпихлоргидрином в присутствии тетраэтилам-

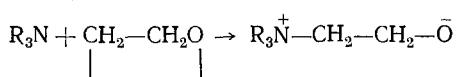
монийбромида с образованием соответствующих спирановых соединений, которые при нагревании до 200° распадаются на алкенсульфид и триметилдитиоизоцианурат<sup>72</sup>. При взаимодействии окиси пропилена с метилизоцианатом, наряду со спирановым соединением удается выделить тример метилизоцианата; увеличение продолжительности реакции приводит к получению только одного спиранового соединения<sup>72</sup>. Это лишний раз подтверждает, что в реакциях с окисями алканов метилизоцианат сначала тримеризуется, а затем тример реагирует с окисью олефина по связи C=S. Продукт распада спирановых соединений — триметилдитиоизоцианурат также реагирует с окисью этилена по связи C=S с образованием нового спиранового соединения, при нагревании которого до 200° происходит выделение этиленсульфида и триметилового эфира монотиоизоциануровой кислоты. Последний при взаимодействии с окисью этилена через стадию спиранового соединения дает триметилизоцианурат. Таким образом, исходя из триметилтритиоизоцианурата был получен триметилизоцианурат, т. е. под действием окиси этилена произошла полная замена серы на кислород<sup>72</sup>:



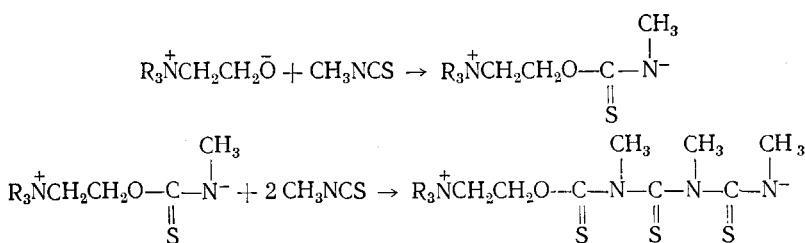
Строение всех полученных соединений подтверждено с помощью метода ПМР (рисунок)<sup>73</sup>. Можно предположить, что механизм образования триметилтритиоизоцианурата и спиранового соединения аналогичен реакции три-



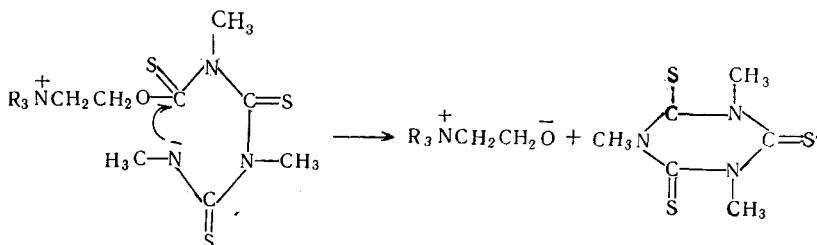
меризации изоцианатов. Катализирующее действие оказывает биполярный ион<sup>58</sup>:



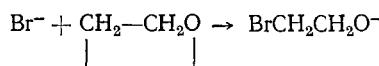
Образующийся ион присоединяется по связи  $-N=C-$  изотиоцианата с образованием азотного аниона, который продолжает рост цепи до стадии тригера:



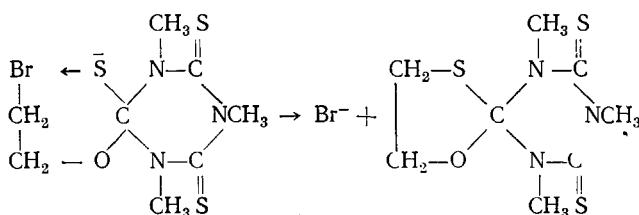
Затем с выделением исходного катализатора замыкается цикл:



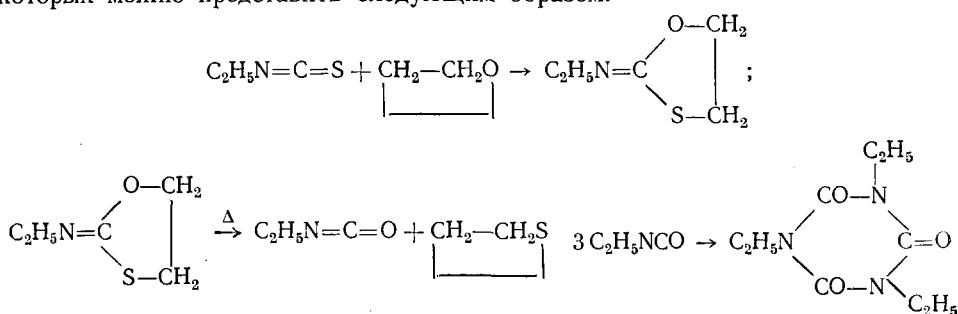
В присутствии тетраэтиламмонийбромида катализатором служит анион:



который катализирует реакцию тримеризации метилизотиоцианата. Полученный триметилтритиоцианурат атакуется анионом по связи C=S, что приводит к аниону с отрицательным зарядом у атома серы, который замыкается в цикл с вытеснением бром-аниона:

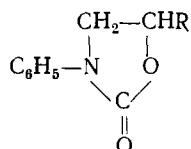


Ближайший гомолог метилизотиоцианата — этилизотиоцианат при взаимодействии с окисью этилена в присутствии тетраэтиламмонийбромида ведет себя несколько отлично. Наряду со спирановым соединением из реакционной массы был выделен триэтилизотиоцианурат<sup>75</sup> и этиленсульфид, образование которых можно представить следующим образом:

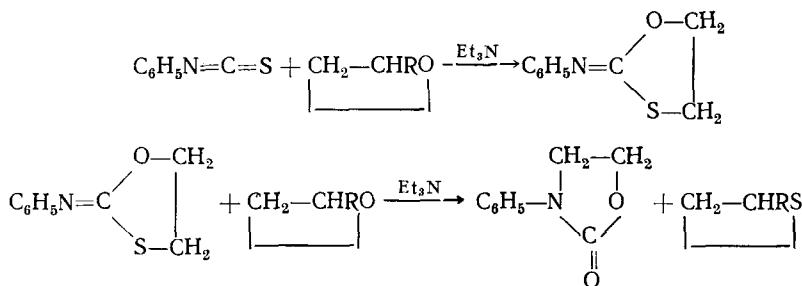


Известно, что окиси алkenов в сочетании с соединениями основного характера вызывают тримеризацию изоцианатов<sup>54</sup>. В данном случае тримеризация происходит под влиянием сернистого аналога окиси этилена — этиленсульфида и следов триэтиламина.

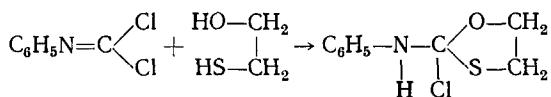
Фенилизотиоционат реагирует с окисями алkenов в присутствии триэтиламина с образованием соединений, не содержащих серу, — 3-фенилоксазолидонов-2<sup>74</sup>:



где R=H, CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup>. Схему получения оксазолидонов-2 можно представить следующим образом:



Промежуточно образующийся 2-фенилимино-1-тио-3-оксолан легко реагирует с окисью алкена, давая оксазолидон и соответствующий алkenсульфид. Возможность протекания этой реакции подтверждается тем, что из фенилизоцианидихлорида и меркаптоэтанола в присутствии триэтиламина образуется 2-фенилимино-1-тио-3-оксолан<sup>75</sup>, который при действии окиси этилена превращается в 3-фенилоксазолидон-2. При применении в качестве акцептора хлористого водорода пиридина указанная выше реакция между фенилиминофосгеном и меркаптоэтанолом приводила к получению 2-хлор-2-фениламино-1-тио-3-оксолана:



который также реагирует с окисью этилена с образованием 3-фенилоксазолидона-2<sup>76</sup>. Реакция, вероятно, протекает через стадию образования 2-фенилимино-1-тио-3-оксолана.

Таким образом, при взаимодействии окисей алkenов с изотиоцианатами в системе двойных связей N=C=S под действием окисей раскрывается связь C=S.

#### ЛИТЕРАТУРА

- П. В. Зимаков, Окись этилена, ГХИ, М.—Л., 1946.
- Гетероциклические соединения, т. 1, гл. 1, М., ИЛ, 1953.
- М. С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные, ГХИ, 1961.
- А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Ленинград, ГХИ, 1962.
- W. J. Reppe, Ind. Eng. Chem., 50, 767 (1958); Химия и химическая технология (органическая химия), 1959, 28.

6. О. П. Коренькова, В. Б. Кваша, Хим. пром., **1961**, 625.
7. Г. Е. Нам, J. Org. Chem., **25**, 864 (1960).
8. Г. Е. Нам, Ам. пат. 3045027 (17.07.1962); РЖХим., **1964**, 1Н44П.
9. D. L. Kllass, Ам. пат., 3100780; РЖХим., **1965**, 8Н74П.
10. F. Samprbel, W. Fernelins, Ам. пат. 2381257 (7.08.1945); С. А., **40**, Р-163<sup>4</sup> (1946).
11. Chemische Werke Hülls A. G., Англ. пат. 783561 (29.04.1955); J. Appl. Chem., **1959**, i-254.
12. Англ. пат. 670159 (16.04.1952); С. А., **47**, 2767i (1953).
13. В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Авт. свид. СССР № 128462 (3.07.1959); Бюл. изобр., **1960**, № 10.
14. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. И. Гробов, ЖОХ, **31**, 1328 (1961).
15. M.-J. Viard, Пат. ФРГ 896488 (12.11.1953); РЖХим., **1956**, 30210П.
16. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **31**, 1322 (1961).
17. G. M. Gibson, C. R. Heald, D. J. Hartley; Англ. пат. 844104 (10.08.1960); РЖХим., **1960**, 10Л134.
18. H. U. Schimpfle, Пат. ГДР 11344, (12.03.1956); С. А., **53**, 11551 (1959).
19. H. Gruschke, Пат. ФРГ 925473 (21.03.1955); РЖХим., **1956**, 59380.
20. H. F. von Woerden; Chem. Revs., **63**, 557 (1963).
21. В. С. Этлис, Л. М. Дегтярева, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **32**, 1508 (1962).
22. J. A. Durden, H. A. Stansbury, J. Org. Chem., **26**, 836 (1961).
23. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов; Ж. ВХО им. Менделеева, **6**, 588 (1961).
24. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **32**, 994 (1962).
25. В. С. Этлис, ЖОХ, **33**, 3378 (1963).
26. В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **32**, 2940 (1962).
27. J. A. Durden, H. A. Stansbury, W. H. Catlette, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3082 (1960).
28. H. A. Stansbury, J. A. Durden, W. H. Catlette, Ам. пат. 3124596 (10.03.1964); С. А., **60**, 13142a (1964).
29. В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Г. А. Разуваев, ДАН, **140**, 623 (1961).
30. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **33**, 1366 (1963).
31. В. С. Этлис, ЖОХ, **34**, 2996 (1964).
32. D. D. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4951 (1957).
33. D. D. Reynolds, Ам. пат. 2828318 (25.03.1958); РЖХим., **1960**, 78 341П.
34. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, J. Org. Chem., **26**, 5130 (1962).
35. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, Там же, **26**, 5109 (1962).
36. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, Там же, **26**, 5116 (1962).
37. В. С. Этлис, Г. А. Разуваев, ДАН, **142**, 838 (1962).
38. G. A. Rasuvaev, W. S. Etliis, Revue de chimie, **7**, 1197 (1962).
39. A. Huseman, Lieb. Ann., **123**, 83 (1862).
40. В. С. Этлис, Г. А. Разуваев, ДАН, **143**, 633 (1962).
41. F. Chalenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth, R. Emmot, J. Chem. Soc., **1953**, 292.
42. C. Warolin, R. Delaby, С. р., **240**, 204 (1955); РЖХим., **1955**, 43010.
43. R. Delaby, P. Piganol, C. Warolin, С. р., **230**, 1671 (1950).
44. I. T. Bashour, Ам. пат. 2662899 (15.12.1953); РЖХим., **1955**, 35731П.
45. F. Runge, Z. El-Hewechi, T. Eberhard, J. prakt. Chem., **7**, 279 (1959).
46. S. M. Igbal, L. N. Owen, J. Chem. Soc., **1960**, 1030.
47. Beilst., 4 Aufl., **19**, 100.
48. В. С. Этлис, ЖОХ, **34**, 2992.
49. W. Henrich, C. Grundman, Герм. пат. 876018 (7.05.1953); С. А., **48**, 2314i (1954).
50. A. Luttinghaus, H. Goetze, Пат. ФРГ 912885 (3.06.1954); РЖХим., **1955**, 33600П.
51. M. I. Alastair, S. Geoffrey, Англ. пат. 932877 (31.07.1963); РЖХим., **1965**, 9К135П.
52. F. Runge, Z. El-Hewechi, J. prakt. Chem., **7**, 268; РЖХим., **1959**, 57160.
53. K. A. Красуский, М. Мовсум-Заде, ЖОХ, **6**, 1203 (1936).
54. J. I. Jones, N. G. Sazill, J. chem. Soc., **1957**, 4392.
55. G. P. Speranza, W. J. Peppel, J. Org. Chem., **23**, 1922 (1958).
56. J. Burkus, Там же, **27**, 474 (1962).
57. M. L. Weiner, Там же, **26**, 951 (1961).
58. W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, J. Chem. Soc., **1951**, 1589.
59. K. Gulbins, K. Hamann, Angew. Chem., **70**, 705 (1958).
60. S. Dixon, J. J. Verbauc, Ам. пат. 2977369 (28.03.1961); РЖХим., **1962**, 9Л153.
61. K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder, K. Hamann, Chem. Ber., **93**, 1975 (1960).

62. K. Gulbins, M. Roth, K. Hammann, Angew. Chem., **73**, 434 (1961).
63. R. Tsuzuki, K. Ichikawa, M. Kase, J. Org. Chem., **25**, 1009 (1960).
64. K. Gulbins, K. Hammann, Angew. Chem., **73**, 434 (1961).
65. K. Gulbins, K. Hammann, Chem. Ber., **94**, 3287 (1961).
66. T. Makaiyama, F. Fujisawa, H. Nohira, T. Hyngaji, J. Org. Chem., **27**, 3337 (1962).
67. R. Oda, M. Okano, S. Tokiura, A. Miyasu, Bull. Chem. Soc. of Japan, **35**, 1216 (1962).
68. R. Oda, M. Okano, S. Tokiura, F. Musumi, Там же, **35**, 1219 (1962).
69. J. Attenborough, J. Elki, O. Hemm, K. Speyer, J. Chem. Soc., **1949**, 510.
70. R. Oda, S. Mumiyama, M. Okano, J. Org. Chem., **26**, 1341 (1961).
71. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 737.
72. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Там же, **1964**, 2051.
73. Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин, В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Там же, **1963**, 1518.
74. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **34**, 4018 (1964).
75. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, А. Г. Разуваев, ЖОХ, **34**, 4090 (1964).

Лаборатория стабилизации полимеров,  
г. Горький