

УДК 547.736.1

## ТИИРАНЫ\*

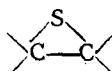
*М. Зандер*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	433
II. Методы получения тииранов	434
1. Из окисей алкиленов (оксиранов)	434
2. Из циклических карбонатов	436
3. Из оксимеркаптанов и их производных	437
4. Из оксиалкилгалогенидов	437
5. Из дигалоидалканов	437
6. Из галоидмеркаптанов	438
7. Из галоидтиоцианатов или дитиоцианатов	438
8. Из тиокетонов, тиоэфиров и хлорангидридов тиокарбоновых кислот	438
9. Из оксадиазолинов	439
10. Из диазоалканов и серы	439
11. Из олефинов	439
12. Из хлорметилсульфидов	440
13. Из 3-хлорпропиленсульфида и дитиоглицидола	440
14. Из дитиэтандиоксидов	440
III. Физические свойства	441
IV. Реакции	443
А. Полимеризация	444
Б. Димеризация	447
В. Аддукты с солями тяжелых металлов	447
Г. Реакция с иодистым метилом	447
Д. Обессеривание до олефинов	448
1. Путем термического разложения	448
2. Путем взаимодействия с фосфорорганическими соединениями	449
3. При взаимодействии с металлоорганическими соединениями	449
4. С помощью других реагентов	450
Е. Окисление	450
Ж. Восстановление	450
З. Реакция с галогенами	451
И. Реакция с галоидводородами	452
К. Реакция с галоидными соединениями серы и фосфора	453
Л. Реакция с карбоновыми кислотами	453
М. Реакция с галоидангидридами карбоновых кислот и хлорметиловыми эфирами	454
Н. Реакция с ангидридами карбоновых кислот	455
О. Реакция с гидроксилсодержащими соединениями	455
П. Реакция с тиосоединениями	457
Р. Реакция с аминосоединениями	458
С. Реакция с CN-кислотными соединениями	461
Т. Реакция с сероуглеродом	461
V. Применение	462

## I. ВВЕДЕНИЕ

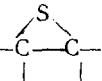
К тииранам относятся соединения, содержащие трехчленные циклы с одним атомом серы.



\* Chem. Rev., 66, 297 (1966). Сокращенный перев. с англ. Д. Е. Ильиной и Л. Л. Стоцкой.

Для этих соединений применяются и другие названия: олефинсульфиды, этиленсульфиды, эписульфиды, тиоалкиленоксиды, тиоциклопропаны. В данной статье для большей ясности отдельные представители тииранов называются сульфидами соответствующих олефинов. Так например, термин циклогексенсульфид гораздо проще и яснее, чем 2,3-тетраметилентиран или 2,3-тетраметилентиленсульфид, или эписульфид-циклогексан, или 7-тиобицикло[4.1.0]гептан.

Однако для некоторых сложных структур, таких, как углеводы, к названию производного насыщенного углеводорода присоединяется префикс «эпитио». Такую номенклатуру обычно применяют в Chemical Abstracts.

Для всего класса указанных соединений может быть принят термин «тиираны», а для атомной группировки  термин «тиирановая группа».

Тиираны стали известны сравнительно недавно. В 1916 г. Штаудингер и Пфенninger<sup>1</sup> упомянули о синтезе тетрафенилэтиленсульфида и продуктах его термического разложения; более детально эта реакция была описана в 1920 г.<sup>2</sup>. В том же году<sup>3</sup> был получен этиленсульфид — первый алифатический тииран. В 1934 г.<sup>4</sup> был открыт метод синтеза тииранов из окисей олефинов и тиоцианатов щелочных металлов или тиомочевины, и с этого времени тиираны начинают приобретать технологический интерес.

Наибольший вклад в химию тииранов внесли в период с 1949 по 1952 г. Кульвенор и Дэвис<sup>5-10</sup>.

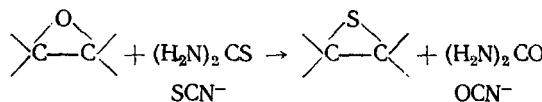
В 1951 г. появился первый обзор<sup>11</sup> по реакциям тииранов с раскрытием цикла; в 1953 г. фундаментальный обзор по тииранам был опубликован в Японии<sup>12</sup>; в 1955 г. появился обзор в Германии<sup>13</sup>, а в 1957 г. в России<sup>14</sup>. Небольшие статьи по химии тииранов появлялись и позже<sup>15, 16</sup>.

Настоящий обзор включает литературу по получению, свойствам и реакциям тииранов по 1964 г. включительно.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТИИРАНОВ

### 1. Из окисей алкиленов (оксиранов)

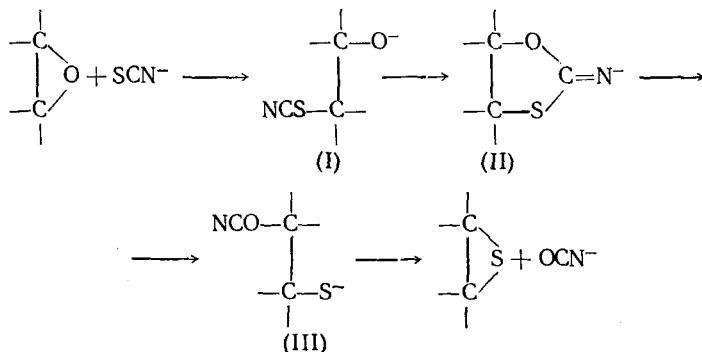
Наиболее важный метод синтеза тииранов из окисей алкиленов (эпоксидов) и тиомочевины или неорганических тиоцианатов был впервые описан в патентной литературе<sup>4</sup>:



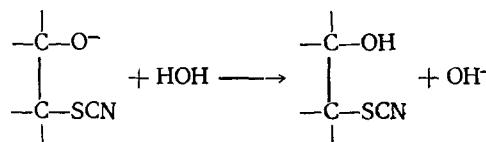
Реакцию проводят при 0—20° в водных или спиртовых растворах. При температуре выше 60° низшие тиираны полимеризуются, а высшие — димеризуются<sup>17</sup>. Так как все тиираны нерастворимы в воде, в то время как низшие окиси алкиленов растворимы, контроль за реакцией и выделение продуктов реакции не представляет никаких трудностей. При использовании нерастворимых в воде окисей алкиленов реакцию проводят или в смеси воды и спирта, или диоксана, или в одном метаноле, или этаноле. Если применять в качестве растворителя циклогексан<sup>18</sup>, то охлаждения не требуется. Выход при молярных соотношениях 1:1 составляет 40—75%. Очистку тииранов проводят обычно путем фракционной перегонки.

Выход тииранов сильно зависит от основности применяемых реагентов<sup>5</sup>. Так, если окись этилена заменить смесью этиленхлоридрина и щелочи, то выход этиленсульфида резко падает<sup>19</sup>.

Реакция окисей алкиленов с тиоцианатами, очевидно, протекает по следующему механизму<sup>20-23</sup>:

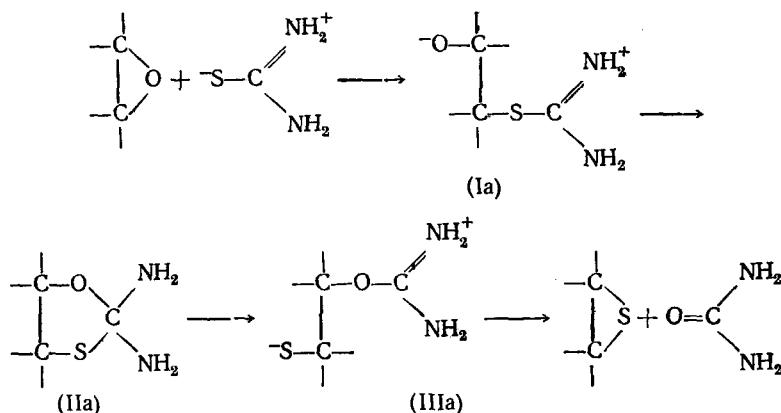


Первые две стадии протекают очень быстро, а последние две — крайне медленно. Быстрое увеличение pH среды на ранних стадиях реакции может быть объяснено гидролизом I<sup>22,24,25</sup>



В связи с этим рекомендуется проводить реакцию в слабощелочной среде (в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Аналогичный механизм реакции предполагается для взаимодействия с тиомочевиной<sup>8,26,27</sup>:



Для повышения выхода тииранов необходимо добавление щелочи или нагревание. Наибольший выход был получен при нейтрализации карбонатом кадмия<sup>26</sup>.

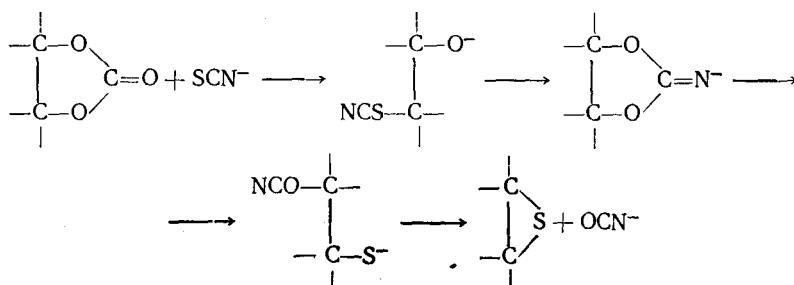
Последняя стадия реакции — расщепление III или IIIa; последующая циклизация становится возможной только тогда, когда связь O—C ослаблена электроноакцепторными группами, что имеет место в случае солей мочевины или цианатов. Циклизация не происходит, если атом водорода или алкильная группа связана с атомом кислорода, например,

в соединениях типа:  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  или  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{алкил}$ <sup>8</sup>.

Взаимодействием соответствующих окисей алкиленов с тиомочевиной или тиоцианатом калия или аммония были получены этиленсульфид<sup>4, 18, 28-35</sup>, пропиленсульфид<sup>4, 5, 9, 26, 29, 36-39</sup>, хлорпропиленсульфид<sup>5, 4, 10, 29, 31</sup>, 2-бутиленсульфид<sup>22, 40, 41</sup> и ряд других соединений<sup>42-50</sup>.

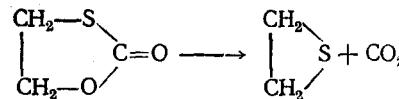
## 2. Из циклических карбонатов

Взаимодействие циклических карбонатов 1,2-диолов (1,3-диоксолонов) с тиоцианатами щелочных металлов при 100—200° приводит к образованию соответствующих тиiranов<sup>51-53</sup>:

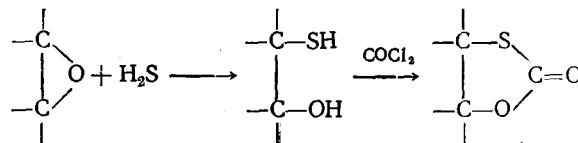


Выход этиленсульфида составляет 80—85 % (температура реакции 95—100°), а пропиленсульфида только 51 % (140—150°). Высшие замещенные диоксолоны реагируют очень медленно, образуя главным образом полимерные продукты.

Другим важным методом синтеза тиiranов является нагревание циклических монотиолкарбонатов<sup>54,55</sup>:

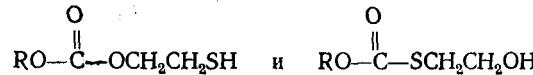


Исходные соединения легко получаются при нагревании β-меркаптоэтилкарбонатов с открытой цепью в присутствии сульфоновых кислот<sup>56</sup> или из окисей олефинов обработкой сероводородом и последующим ацилированием полученных β-оксимеркаптанов фосгеном в присутствии пиридина:

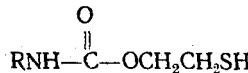


Разложение циклических карбонатов промотируется малыми количествами щелочи и ингибитируется кислотами. Так, разложение этиленмонотиолкарбоната в присутствии 1 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 200° приводит к образованию этиленсульфида с выходом 88 %<sup>54</sup>.

Циклические тиолкарбонаты могут быть заменены O- и S-карбонатами с открытой цепью<sup>57,58</sup>:

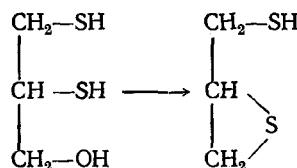


или меркаптокарбаминатами



### 3. Из оксимеркаптанов и их производных

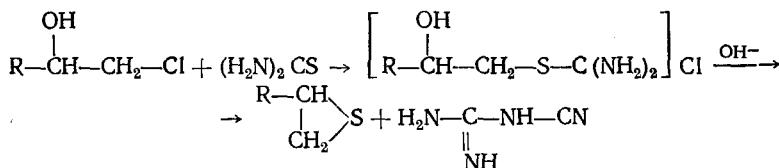
■■■ Опубликовано только одно сообщение о получении тиирана при дегидратации оксимеркаптана<sup>59</sup>:



Гораздо легче проходит реакция циклизации с образованием тиiranов, если исходить из производных оксимеркаптанов, например, S-ацетил-, O-ацетил и O,S-диацетил-2-оксимеркаптанов<sup>60-64</sup>. При нагревании этих производных с водными растворами щелочей (KOH или NaHCO<sub>3</sub>) происходит образование тиiranов с выходом 25—80%<sup>65-67</sup>.

#### 4. Из оксиалкилгалогенидов

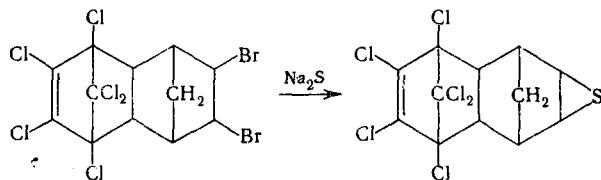
Взаимодействие 2-оксиалкилгалогенидов с тиомочевиной в полярных растворителях приводит к образованию соответствующих солей изотиомочевины, которые, в свою очередь, при обработке щелочью превращаются в тиираны<sup>68, 69</sup>:



## 5. Из диагональных

Взаимодействие дихлорэтана и дибромэтана с сульфидами щелочных металлов приводит к образованию полиэтиленсульфида<sup>3</sup>.

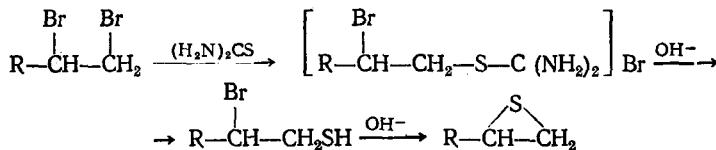
В литературе описан только один случай прямого синтеза тиирана из дигалоидалканы<sup>70</sup>:



По-видимому, в данном случае полимеризация затруднена по стерических причинам.

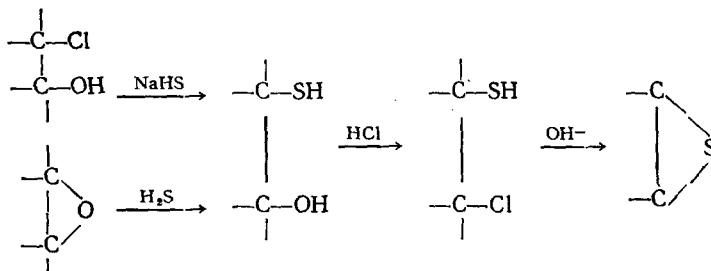
Образование этиленсульфида с выходом 20% наблюдалось при взаимодействии 1,2-дигалогенэтана с гексаметилциклотрисилиланом<sup>71</sup>.

Реакция 1,2-дигалогенидов с тиомочевиной приводит к образованию солей монотиомочевины, которые под действием щелочей превращаются в тиираны<sup>72</sup>:



Этот метод был успешно применен для синтеза 1-гексенсульфида (выход 64%), стиролсульфида (выход 34%)<sup>72</sup> и хиноксалин-2,3-сульфида<sup>73</sup>.

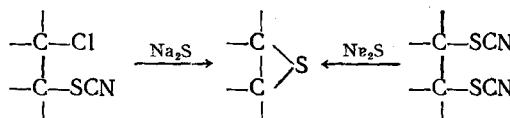
### 6. Из галоидмеркаптанов



Этиленсульфид получается с высоким выходом при значениях pH от 5,5 до 11,5. Для создания такого pH применяют слабые щелочи<sup>74, 75</sup>, такие, как  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHS}$ . при более высоких или более низких значениях pH имеет место полимеризация этиленсульфида.

### 7. Из галоидтиоцианатов или дитиоцианатов

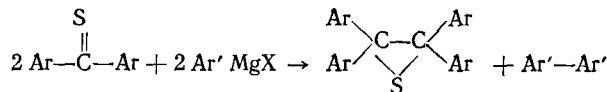
Тираны могут быть получены при взаимодействии 2-галоидтиоцианатов или 1,2-бис-тиоцианатов с сульфидом натрия<sup>3, 76-78</sup>. Эта реакция имеет историческое значение, так как она явилась первым методом синтеза алкиленсульфидов (1920 г.):



Реакция протекает при комнатной температуре или слабом нагревании. Вместо  $\text{Na}_2\text{S}$  можно использовать щелочи<sup>79, 80</sup>. Выход тиранов относительно высокий.

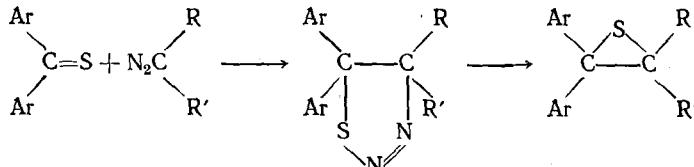
### 8. Из тиокетонов, тиоэфиров и хлорангидридов тиокарбоновых кислот

Ароматические тиокетоны при взаимодействии с реагентом Гриньяра дают тетраарилэтиленсульфиды<sup>81, 82</sup>:

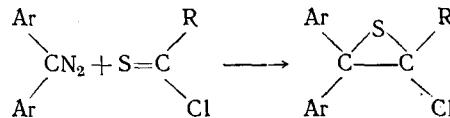


Обработка тиокетонов ацетиленидом натрия также приводит к образованию тиранов<sup>83</sup>.

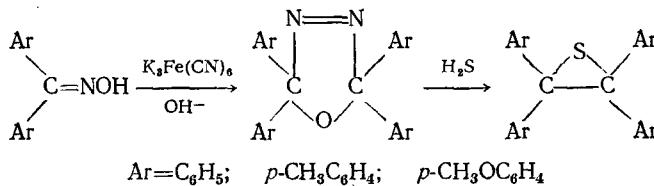
Другой путь получения тиранов — взаимодействие диазоалканов с тиокетонами<sup>2, 84-86</sup>:



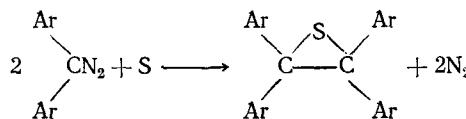
Хлорзамещенные ароматические тиираны могут быть получены при взаимодействии ароматических замещенных диазоалканов с хлорангидридами тиокарбоновых кислот, тиофосгеном и хлорзамещенными эфирами тиокарбоновых кислот<sup>87-89</sup>:



### 9. Из оксациазолинов<sup>90</sup>



### 10. Из диазоалканов и серы



Реакция проходит при комнатной температуре с высоким выходом; ускоряется при облучении ультрафиолетовым светом<sup>91, 92</sup>.

### 11. Из олефинов

Попытки прямого присоединения элементарной серы к олефинам, аналогично синтезу окиси этилена из этилена и кислорода, не привели к образованию тииранов. В различных патентах<sup>93-95</sup> сообщали, что при взаимодействии ненасыщенных кетонов, кислот и эфиров с серой образуются тиирановые соединения, однако ни одно из них не было выделено и присутствие тиирановых групп не было доказано. Предположение, что имеет место образование тиирановых соединений, было основано исключительно на наблюдении, что в ходе реакции не выделялся  $\text{H}_2\text{S}$ .

В настоящее время установлено, что реакция серы с ненасыщенными соединениями приводит к образованию преимущественно ди- и полисульфидов, а также ряда побочных продуктов, не содержащих тиирановых групп<sup>7, 96-98</sup>. Недавно<sup>99</sup> был опубликован обзор по реакциям серы с олефинами.

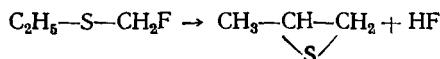
Аналогичные результаты были получены при взаимодействии олефинов с сероводородом и меркаптанами<sup>100, 101</sup>. С другой стороны, небольшой выход тииранов в качестве побочных продуктов наблюдался при взаимодействии этилена, пропилена и циклогексена с диэтилтетрасульфидом при 150°<sup>102</sup>. При нагревании диэтилтетрасульфида, очевидно, имеет место образование элементарной одноатомной серы.

Образование этиленсульфида и пропиленсульфида наблюдалось при облучении карбонилсульфида светом с длиной волны от 2550 до 2290 Å в присутствии этилена или пропилена в газовой фазе при 25°<sup>103</sup>. Выход тииранов был высоким, но скорость реакции крайне мала (за 60 мин.

конверсия составляла менее 0,1 %). Здесь также образуется в качестве промежуточного продукта одноатомная сера. Поэтому проблема «прямого синтеза» тиранов сводится к трудностям получения одноатомной серы.

## 12. Из хлорметилсульфидов

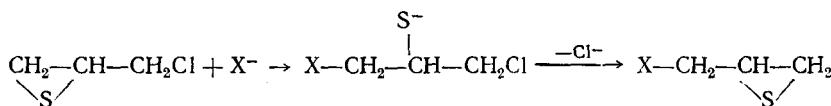
Было обнаружено<sup>104</sup>, что при реакции этилхлорметилсульфида с  $\text{HF} - \text{KF}$  при  $-15^\circ$  образуется пропиленсульфид вместо ожидаемого фторметильного соединения. Очевидно, это обусловлено разложением фторметилсульфида:



Другие фторметилсульфиды также разлагаются при комнатной или повышенных температурах с выделением HF, однако тиiranы в этих случаях выделены не были<sup>104</sup>.

### 13. Из 3-хлорпропиленсульфида и дитиоглицидола

Реакция 3-хлорпропиленсульфида с нуклеофильными реагентами приводит к раскрытию тииранового цикла и образованию производных 1-хлорпропан-2-тиола, который при обработке щелочью превращается в новое тиирановое соединение:

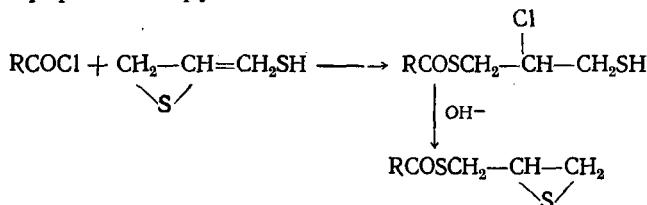


Этот тип реакции был осуществлен с тио-  $[X = (RO)_2P(O)S]$  и ди-тиоfosфатами  $[X = (RO)_2P(S)S]$ <sup>105</sup>. Взаимодействие с аммонийными солями тиоfosфатов приводит почти к количественному выходу тиоглицидилтиоfosфатов.

Со вторичными аминами ( $X=R_2N-$ ) образуются соответствующие третичные глицидиламины<sup>106</sup>. В этом случае никакой щелочи не требуется, так как амин сам действует как основание.

Феноляты щелочных металлов ( $X=ArO-$ ) при взаимодействии с хлорпропиленсульфидом образуют соответствующие арилтиоглицидные эфиры, а также арилокситиэтаны и полимерные продукты в зависимости от применяемого растворителя и условий реакции<sup>107</sup>. Предполагается, что реакция протекает путем прямого замещения хлора.

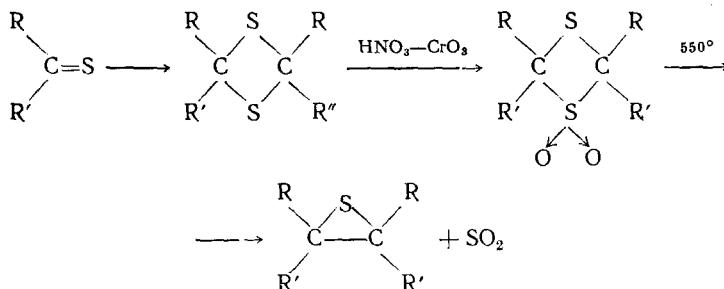
Реакция с раскрытием цикла имеет место при обработке дитиоглицидона (3-меркаптопропиленсульфида) галоидангидридами карбоновых кислот или эфирами хлоругольной кислоты<sup>108</sup>.



#### 14. Из дигиэтандиоксидов

Полифторированные тиокетоны легко димеризуются с образованием дитиэтанов, которые могут быть окислены в соответствующие несимметричные диоксиды. При пиролизе этих диоксидов выделяется  $\text{SO}_2$  и образуются фтори-

рованные тиираны<sup>109</sup>:



где R, R' = F, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl.

### III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Структура этиленсульфида была установлена радиоспектроскопическими методами<sup>110</sup>. Этиленсульфид имеет следующие атомные расстояния и углы: C—C = 1,492, C—S = 1,819, C—H = 1,078 Å,  $\angle$  H—C—H = 116°00',  $\angle$  C—S—C = 65°48'. Эти величины свидетельствуют о том, что связь C—C в этиленсульфида имеет частично характер двойной связи.

Для пропиленсульфида<sup>111</sup> C—H = 1,09, C—C<sub>метил</sub> = 1,513 Å,  $\angle$  H—C—H = 109°28'.

Из различий в теплоте образования и энергий индивидуальных связей была рассчитана энергия напряжения в этиленсульфиде<sup>112</sup>. Она оказалась равной 9 ккал/моль по сравнению с 13 ккал/моль для окиси этилена и 25 ккал/моль для циклопропана.

Определения энергии напряжения из различий между измеренной и рассчитанной величинами теплоты образования дали следующие значения: 18,6 для этиленсульфида, ~28 для окиси этилена, 23 для этиленимина и 27,5 ккал/моль для циклопропана<sup>113</sup>.

В любом случае этиленсульфид имеет более низкую энергию напряжения, чем другие насыщенные трехчленные циклы.

Трудно объяснить сильное различие в константах простон-протонного взаимодействия, определенное из спектров ЯМР, у окиси пропилены и пропиленсульфида. В случае окиси этилена и этиленсульфида никакого различия не было обнаружено<sup>114</sup>. Однако большие различия были найдены для <sup>13</sup>C—H взаимодействия у окиси этилена, этиленсульфида и этиленимина<sup>115</sup>.

Электронодонорная способность различных насыщенных гетероциклов по отношению к фенолу определялась путем исследования ИК спектров при различных температурах. Было найдено, что циклические сульфиды являются более слабыми донорами, чем циклические эфиры и циклические имины. Из циклических сульфидов пятичленные циклы образуют самые сильные водородные мостики, а тиираны — самые слабые. Аналогичное соотношение между энергией напряжения и донорной способностью было найдено для циклических эфиров и иминов<sup>116</sup>; с увеличением энергии напряжения увеличивается *s*-характер свободных электронов на гетероатоме. Аналогичные спектроскопические измерения комплексов различных циклических сульфидов с иодом также показали уменьшение электронодонорной способности в следующем порядке: пятичленные > шести > четырех > трехчленные циклы<sup>117</sup>.

Электронная плотность на гетероатоме была определена, исходя из величины химического сдвига  $\alpha$ - и  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-групп в спектрах ЯМР. Соглас-

но этим измерениям, электронная плотность на гетероатоме насыщенных гетероциклов уменьшается в ряду  $N > O > S$ . Трехчленные гетероциклы имеют наименьшую электронную плотность на гетероатоме<sup>118, 119</sup>.

ИК спектры этиленсульфида были сняты в жидкой<sup>120</sup> и газовой фазах<sup>121</sup>. Полосы поглощения при 625 и 660  $\text{см}^{-1}$  приписываются колебаниям C—S-связи в этиленсульфиде<sup>120</sup>. Известен также ИК спектр пропиленсульфида<sup>122</sup> и Раман-спектр этиленсульфида<sup>121, 123</sup>.

УФ спектр этиленсульфида, пропиленсульфида и циклогексенсульфида был снят в растворе и газовой фазе<sup>29</sup>. В растворе изооктана для тиiranов характерен пик при 2610—2625 Å и минимум около 2370 Å.

УФ спектр стиролсульфида, замещенного в пара-положении, показал наличие определенного сопряжения тиiranового кольца с бензольным, обусловливающее псевдоненасыщенный характер и электрофильные свойства тиiranового цикла<sup>124</sup>. Были измерены также дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм оптически активных тиiranов<sup>125, 126</sup>.

Потенциал ионизации этиленсульфида, определенный из спектральных данных, равен  $8,87 \pm 0,15$ <sup>127</sup> и 8,9—9,1 eV<sup>128</sup>.

С помощью ЯМР спектроскопии было изучено влияние конфигурации молекул тиiranов на химический сдвиг протонов<sup>129</sup>.

Дипольный момент этиленсульфида равен 1,66  $D$ , окиси этилена 1,88  $D$  и пропиленсульфида 1,95  $D$ <sup>111</sup>. Молекулярная рефракция у этиленсульфида оказалась равной 17,33<sup>130</sup>. К алкилзамещенным тиiranам применимо уравнение:

$$R_D = 17,33 + 4,635z,$$

где  $z$  — число атомов углерода в алкильной группе. Коэффициенты рефракции индивидуальных тиiranов во всех случаях были больше, чем у их кислородных аналогов.

Вследствие большего молекулярного веса тиiranы имеют меньшую упругость пара, чем соответствующие оксираны. Упругость паров этиленсульфида, измеренная в интервале температур от 18 до 88°, подчиняется уравнению  $\log p = 7,03725 - 1194,37 (t + 232,42)$ <sup>120</sup>. Темпера та парообразования при 25° равна  $7240 \pm 5$  ккал/моль<sup>120</sup>. Темпера та образования этиленсульфида, определенная из темпера ты его сгорания, составляет  $19,29 \pm 0,16$  ккал/моль для реального газа при давлении насыщенного пара<sup>120</sup>.

Из микроволновых и ИК спектров этиленсульфида были рассчитаны термодинамические функции ( $F_T^0 - H_0^0$ )  $T$ ,  $H_T^0 - H^0$ ,  $S^0$  и  $C_p^0$ <sup>120</sup>.

Темпера ты сгорания и темпера та образования ряда тиiranов при 25° в жидкой фазе приведены ниже в таблице<sup>131</sup>:

	$H_c$ ккал/моль	$H_f$ ккал/моль
Этиленсульфид	—481,02	+12,38
Пропиленсульфид	—633,75	+ 2,74
Изобутиленсульфид	—787,56	— 5,82
цис-2-Бутиленсульфид	—787,56	— 5,82
транс-2-Бутиленсульфид	—786,32	— 7,06
2-Метил-2-бутиленсульфид	—941,26	—14,49
2,3-Диметил-2-бутиленсульфид	—1098,24	—19,88

Темпера ты сгорания и темпера та образования примерно 100 органических соединений серы, в том числе и некоторых тиiranов, приведены в работе<sup>132</sup>.

## IV. РЕАКЦИИ

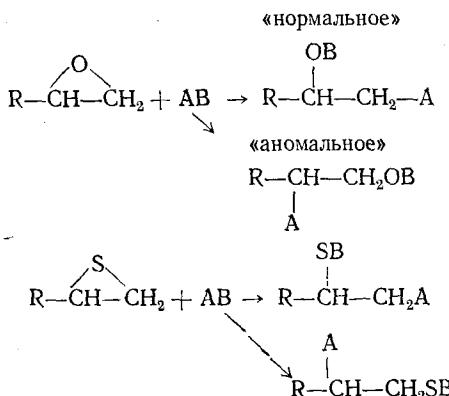
Тираны способны подвергаться очень многим реакциям, однако фундаментального обзора в этой области до сих пор в литературе нет. Большинство сведений содержится либо в патентах, либо в виде кратких сообщений. Только в последние годы были проведены систематические исследования реакционной способности тиiranов.

Аналогично оксиранам все реакции тиiranов протекают с раскрытием цикла. Полярность связи C—S меньше, чем C—O. Об этом свидетельствует различие в дипольных моментах этиленсульфида и окиси этилена. Электронная плотность на атоме кислорода выше, чем на атоме серы. Следовательно, тираны должны быть менее реакционноспособными по отношению к электрофильным агентам, чем оксираны. Трудно сделать какое-либо предположение относительно реакционной способности тиiranов по сравнению с оксиранами к нуклеофильным реагентам; практически тиiranы имеют примерно такую же или несколько большую реакционную способность.

Неионные реакции, связанные с разрушением цикла, у тиiranов протекают легче, чем у оксиранов. Очевидно, более низкая энергия связи C—S по сравнению с C—O оказывается на реакционной способности больше, чем различие в энергиях напряжения цикла. Так, термическое обессеривание тиiranов протекает гораздо легче, чем отщепление кислорода у оксиранов. В реакциях такого типа электрофильные заместители повышают реакционную способность тиiranов.

О радикальных реакциях с тиiranами известно очень мало.

Наиболее важными реакциями, с точки зрения органического синтеза, является присоединение этиленсульфида к реагентам, содержащим активные атомы водорода. Эти реакции всегда сопровождаются меркаптоэтилированием и могут ускоряться в присутствии кислот и оснований. В последнее время принят нуклеофильный механизм протекания этих реакций. Полимеризацию можно рассматривать как особый случай меркаптоэтилирования. Так же как и в случае несимметричных оксиранов, реакции присоединения к тиiranам, сопровождающиеся раскрытием цикла, дают смесь двух возможных изомеров, причем преимущественно имеет место образование продукта в результате реакции раскрытия цикла у первичного атома углерода (этот механизм принято называть «нормальным присоединением»). Второй возможный изомер пока не был выделен в чистом виде из продуктов реакции несимметричных тиiranов.



«Нормальное» раскрытие цикла (у первичного углеродного атома) характерно для анионного (нуклеофильного) присоединения, а «аномальное» раскрытие (у вторичного или третичного углеродного атома)

наблюдается обычно при реакциях катионного (электрофильного) присоединения. Однако никакого систематического исследования в этой области пока нет. До сих пор не исследовано влияние различных заместителей на реакции присоединения к тииранам.

### А. Полимеризация

Обзор по полиалкиленсульфидам был опубликован Дэвисом в 1962 г.<sup>133</sup>.

Этиленсульфид полимеризуется настолько легко (без инициатора), что полиэтиленсульфид стал известен на 80 лет раньше, чем был синтезирован мономер<sup>134</sup>. В XIX веке были сделаны многочисленные попытки превратить дихлорэтан или дигромэтан с помощью сульфидов калия и натрия в полиэтиленсульфид. Было получено белое аморфное нерастворимое вещество состава  $(C_2H_4S)_x$ <sup>135-138</sup>, существующее в двух модификациях: одна с т. пл. 145°, не деполимеризующаяся при нагревании, и другая с т. пл. 113°, которая при нагревании превращается в дитиан. Было обнаружено, что полиэтиленсульфид этого типа содержит органически связанный галоген в значительном количестве даже при использовании избытка сульфида натрия. В более поздних работах<sup>139, 140</sup> сообщалось, что полимер, полученный из дигромэтана и сульфида натрия, не плавится ниже 180°. Полимер  $(C_2H_4S)_x$  был получен также из 2,2'-дихлордиэтилсульфида и сульфида калия или из динатриевой соли этилендитиоловой кислоты и дигромэтана<sup>141</sup>.

При обработке 2,2'-дихлордиэтилсульфида металлическим натрием выделяется газообразный этилен и образуется полиэтиленсульфид, плавящийся при 158—160°<sup>142</sup>. Этот полимер растворяется в анилине, нитробензоле и камфоре при 170°, при обработке перекисью водорода окисляется в уксусную кислоту и полиэтиленсульфон с т. пл. 312°.

В 1863 г. был получен полипропиленсульфид из 1,2-дигромпропана. Полипропиленсульфид представляет собой белый аморфный нерастворимый порошок<sup>136, 141</sup>. При нагревании он не деполимеризуется до соответствующего диметилдитиана<sup>136, 141</sup>.

Беннет<sup>114</sup> получил полиэтиленсульфид при взаимодействии 2-оксиэтилмеркаптана с 50%  $H_2SO_4$  при температуре кипения, причем были синтезированы две различные модификации *A* и *B*, нерастворимые в обычных растворителях, но растворяющиеся в расплавленной камфоре. Модификация *A* плавилась при 193—197°, ее молекулярный вес, определенный криоскопически в камфоре, составлял 1400—1700. Модификация *B* плавилась примерно при 177—180° и имела  $M=1720$ . При нагревании модификации *A* образовывалось желтое масло с неприятным запахом, в то время как при нагревании *B* образовывались заметные количества кристаллического дитиана. Аналогичные полимеры были получены при дегидратации 2-оксиэтилмеркаптана с фосфорной кислотой, хлористым цинком или пятиокисью фосфора. Полимер, плавящийся при 170—175°, был синтезирован при взаимодействии 2-хлорэтилмеркаптана с раствором едкого натра. Недавно был получен полиэтиленсульфид с т. пл. 158—165°<sup>142</sup>.

Систематическое изучение полимеризации этиленсульфида и его гомологов стало возможным лишь с 1920 г., когда этиленсульфид был получен в чистом виде.

Этиленсульфид при стоянии при комнатной температуре постепенно полимеризуется с образованием белой массы<sup>143</sup>. Полимеризация ускоряется<sup>3, 77, 143</sup> при добавлении хлористоводородной, азотной и серной кислот, водных или спиртовых растворов аммиака, концентрированного

раствора едкого натра и в меньшей степени — при добавлении уксусной кислоты или хлористого кальция. В то время как все эти полимеры бесцветны, добавление пиридина приводит к образованию темно-коричневого каучука. Анализ концевых групп этих полимеров показал, что они имеют низкую степень полимеризации.

Было замечено<sup>28</sup>, что реакция этиленсульфида с эквимолярными количествами первичных или вторичных аминов, приводящая к образованию 2-меркаптоэтиламинов, всегда сопровождается полимеризацией. При использовании полярных растворителей и сильно основных аминов, таких, как диэтиламин, реакция полимеризации становится преобладающей.

Фурукава с сотр.<sup>32</sup> сообщили о получении полиэтиленсульфида в отсутствие катализатора. Он представлял собой белый порошок с т. пл. 140—150°, нерастворимый в обычных растворителях.

При использовании спиртового раствора гидроокиси натрия был получен полимер с т. пл. 182—185°<sup>19</sup>. Инициирование полимеризации аммиаком, пиперидином, пиридином, метиламином, гидразином, этилендиамином и хлористым водородом приводило к образованию полимеров с  $M=419—960$ , причем концентрация аммиака не влияла на молекулярный вес продуктов полимеризации. Скорость полимеризации в присутствии основных катализаторов выше, чем в присутствии кислотных.

При полимеризации этиленсульфида в присутствии  $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  и первичных аминов был получен полимер с т. пл. 180°<sup>36</sup>. Молекулярный вес, определенный криоскопически в камфоре, равен приблизительно 1000. Продукт не растворялся в хлороформе, эфире, диоксане, бензole, сероуглероде, что, очевидно, обусловлено кристалличностью полимера. Наличие кристалличности было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Была описана полимеризация этиленсульфида в тетрагидрофуране при —50°<sup>144</sup>. При использовании в качестве катализатора натрий-нафталина получался полимер с т. пл. 208—210°, в то время как в присутствии эфирата трехфтористого бора образовывался полимер с т. пл. 192—195°.

*Пропиленсульфид* и *1-бутиленсульфид* имеют гораздо меньшую тенденцию к полимеризации<sup>77</sup>. При их хранении в течение 6 месяцев не было замечено никаких изменений. После добавления конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  быстро образовывался прозрачный гель. В случае применения щелочи или аммиака наблюдалась медленная полимеризация с образованием вязких продуктов. С уксусной кислотой никакой реакции не происходило; азотная и хлористоводородная кислоты и пиридин реагируют без полимеризации<sup>77</sup>.

*Полипропиленсульфид* был получен при нагревании мономера с катализитическими количествами  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . Полимер представлял собой вязкий продукт, растворимый в диоксане и хлороформе и не растворимый в эфире и метаноле. При проведении полимеризации в диоксане образовывался твердый полимер.

Катионные катализаторы, такие, как  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$ , образуют низкомолекулярный полипропиленсульфид; анионные катализаторы  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{Na}$  дают высокомолекулярные продукты при комнатной температуре<sup>36</sup>. Другие анионные катализаторы, такие, как  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  или бутиллитий, не инициируют полимеризацию пропиленсульфида. Полипропиленсульфид и полибутиленсульфид растворимы в хлороформе,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , диоксане, тетрагидрофуране, бензole и нерастворимы в эфире, ацетоне, спиртах, циклогексане и воде. Молекулярные веса определялись вискозиметрически. Наибольшая вязкость  $[\eta]=2,65$  наблюдалась у по-

лимера, полученного при инициировании металлическим натрием. Продукты с вязкостью  $[\eta] > 1$  представляли собой эластомеры, а продукты с вязкостью  $[\eta] < 1$  — вязкие масла.

При полимеризации с натрий-нафталином в ТГФ при использовании реагентов высокой степени чистоты удалось получить полимер с очень узким молекулярно-весовым распределением ( $M_n/M_w \approx 1$ ) и молекулярным весом от 70 000 до 320 000<sup>145</sup>. Молекулярные веса этих полимеров были определены осмометрически, по светорассеянию и по анализу концевых групп. Все они показали очень хорошее совпадение с молекулярным весом, рассчитанным из соотношения мономера к катализатору. Это свидетельствует о том, что данная система представляет собой классический тип «живых» полимеров без возможности передачи цепи на мономер.

В присутствии  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{K}_2\text{S}$  пропиленсульфид полимеризуется с образованием высокомолекулярных продуктов<sup>146</sup>. В то время как цинковые катализаторы приводят к образованию аморфного, главным образом атактического полипропиленсульфида, кадмиеевые соли образуют кристаллический полимер, который, по-видимому, является изотактическим и имеет т. пл.  $40-41^\circ$ <sup>147</sup>. Температура стеклования полимера  $-52,5^\circ$ .

Сополимеры пропиленсульфида, содержащие  $\sim 25-30\%$  этиленсульфида и  $\sim 5\%$  ненасыщенного тиира, представляют собой тягучую белую резину, вулканизирующуюся серой в присутствии обычных ускорителей вулканизации и наполнителей. Образующийся полисульфидный каучук обладает хорошими технологическими свойствами<sup>147</sup>.

Полимеризация 3-хлорпропиленсульфида в присутствии катализитических количеств  $\text{H}_2\text{SO}_4$  была описана Фурукава с сотр.<sup>148, 149</sup>. При комнатной температуре образуется бесцветный мягкий каучук, растворимый в хлороформе. Конверсия составляла 63 %. Полимеризация с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при повышенной температуре приводит к образованию темно-коричневого мягкого каучука, растворимого в бензоле. Молекулярный вес, определенный криоскопически, был приблизительно равен 1000.

В 1948 г.<sup>150</sup> был получен полимер циклогексенсульфида. Он был растворим в бензоле, нерастворим в эфире и разлагался при  $165-170^\circ$ .

При обработке циклогексенсульфида гидразином, гидроксиламином, *o*-аминофенолом, серной кислотой, щелочью или аммиаком образовывались полимерные продукты. Полимер, плавящийся при  $71^\circ$ , был получен при использовании в качестве катализатора триэтилалюминия<sup>151</sup>.

1-Октенсульфид полимеризуется лишь в незначительной степени при нагревании даже до  $140^\circ$ , но начинает полимеризоваться с большой скоростью в присутствии анионных катализаторов, например, литийалюминийгидрида<sup>152</sup>.

Стиролсульфид при комнатной температуре полимеризуется крайне медленно, но при введении катализитических количеств триалкилалюминия или меркаптидов тяжелых металлов полимеризация резко ускоряется. Полимер размягчается при  $50-120^\circ$ , растворяется в органических растворителях и имеет некристаллическую структуру; быстро разлагается при  $200^\circ$ , одним из продуктов разложения является 2,5-дифенилди-тиан. Окисление перекисью водорода приводит к образованию соответствующих полисульфонов<sup>153</sup>.

Полимеризация стиролсульфида в присутствии основных или щелочных катализаторов дает твердые или вязкие продукты с молекулярным весом от 1000 до 2000<sup>154</sup>.

Эписульфид сахара в присутствии трехфтористого бора образовывал растворимый полимер с  $M=72\,000$ <sup>155</sup>.

Высокофторированные тираны могут полимеризоваться по радикальному механизму. При облучении или в присутствии органических перекисей тетрафторэтиленсульфид полимеризуется с образованием твердого политиоэфира, плавящегося при 174—176°. Монохлортрифторэтиленсульфид в тех же условиях дает только маслообразные полимеры. Радикальной полимеризацией были получены также сополимеры фторированных тиранов с другими виниловыми мономерами<sup>156</sup>.

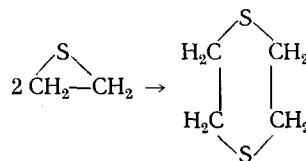
Сополимеры алкиленсульфидов и алкиленоксидов описаны в патентной литературе<sup>157, 158</sup>. Сополимеризацию проводили в автоклаве в присутствии гидроокисей щелочных металлов при 25—175°. Образующиеся масла обладали высокой стабильностью к окислению, и поэтому они могут быть рекомендованы в качестве присадок к смазочным маслам и консистентным смазкам.

Сополимеры триоксана с небольшими количествами тиранов обладают большей термической стабильностью, чем гомополимеры или другие сополимеры триоксана. В качестве катализатора полимеризации используется эфират фтористого бора<sup>159</sup>. Однако недостатком этой сополимеризации является необходимость использования большого количества катализатора и малый выход сополимера.

Попытки получить сополимеры пропиленсульфида с  $\beta$ -пропиолактоном оказались безуспешными<sup>160</sup>.

### Б. Димеризация

Если смесь паров этиленсульфида и сероводорода пропускать над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 220°, образуется дитиан с 94%-ным выходом<sup>161</sup>:



Дитиан также образуется при термическом разложении полиэтиленсульфида, и особенно при нагревании полимера в феноле при 160—180°<sup>101, 135, 136</sup>. Обрабатывая стиролсульфид диметилсульфатом при 0—20°, получают приблизительно 15% 2,5-дифенилдитиана<sup>153</sup>. При нагревании пропиленсульфида в присутствии толуолсульфокислоты получают 2,5-диметилдитиан<sup>162</sup>. Аналогично, при кипячении додецен-1-сульфида с роданистым калием образуется 2,5-дидецилдитиан<sup>17</sup>.

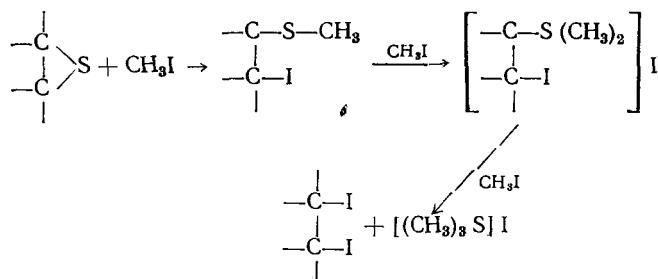
### В. Аддукты с солями тяжелых металлов

Соли тяжелых металлов ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{AuCl}_3$ ) с этиленсульфидом, пропиленсульфидом и 1-бутиленсульфидом образуют твердые аддукты, которые не растворяются в воде, спирте и эфире<sup>3, 77</sup>. Желтый аддукт этиленсульфида и серебра имеет приблизительный состав  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_3$ . При хранении он медленно разлагается, выделяя свободный этиленсульфид<sup>143</sup>.

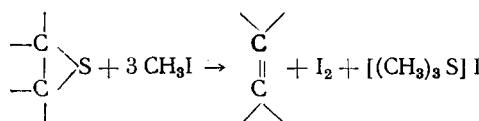
### Г. Реакция с иодистым метилом

Циклогексенсульфид, хлорпропиленсульфид и пропиленсульфид реагируют с избытком иодистого метила, давая иодистый trimetilsульфий<sup>7</sup>, т. е. две связи  $\text{C}-\text{S}$  тиранового цикла разрываются, вероятно,

через промежуточное образование метилсульфида:



Однако 1,2-диодид выделить не удалось<sup>163</sup>. Точно так же не удалось получить диодид из 2-бутиленсульфида и иодистого метила; при нагревании раствора образовывался только бутилен и выделялся иод:



Реакция стереоспецифична; предполагают, что промежуточным соединением является нестабильная циклическая соль сульфония<sup>164</sup>. Сульфониевые соли с открытой цепью выделены при реакции бутиленсульфида и циклогексенсульфида с бромистым метилом<sup>165</sup>.

Делепин с сотр. 3, 77 сообщали, что иодистый метил с этиленсульфидом образует кристаллическую соль состава  $C_2H_4S \cdot CH_3I$ , в то время как с пропилен- и бутиленсульфидом получаются нестабильные соли.

Для получения иодистого триметилсульфиона необходимо брать малое количество тиирана и большой избыток  $\text{CH}_3\text{I}^7$ . Аллоксипропиленсульфид также требует большого избытка иодистого метила; если применить 30-кратный избыток, получается иодистый триметилсульфоний с 65—70% -ным выходом <sup>163</sup>.

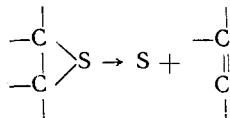
Так как иодистый метил разрывает только одну связь C—S триметиленсульфидов (тиэтанов), а с тетра- и пентаметиленсульфидами раскрытия кольца не происходит, реакция с иодистым метилом и последующее выделение и идентификация полученной сульфониевой соли представляет собой удобный путь определения величины серусодержащих циклов.

Недавно наблюдали образование циклической сульфониевой соли при взаимодействии циклооктенсульфида и триметилоксоний-2,4,6-три-нитробензолсульфокислоты, но в случае циклогексенсульфида и 2-бутил-ленсульфида такая соль не образовывалась<sup>166</sup>.

#### **Д. Обессеривание до олефинов**

### 1. Путем термического разложения

Арилзамещенные тиираны при нагревании отщепляют элементарную серу и превращаются в соответствующие олефины:

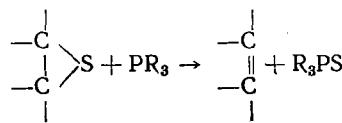


Это справедливо, особенно, если тииран замещен более, чем одним ароматическим ядром. Электроноакцепторные группы, такие, как  $C=O$ ,  $COOR$  и  $Cl$  также способствуют отщеплению серы. Стиролсульфид может быть перегнан в вакууме без разложения<sup>167</sup>, тогда как попытки получить при комнатной температуре стильтенсульфид или этилфенилтиоглицидат привели к образованию стильтена или этилового эфира коричной кислоты и серы.<sup>6</sup> Следовательно, тиираны с двумя или более арильными группами можно выделить и очистить только кристаллизацией. В небольшом количестве образование олефина наблюдали также при интенсивном нагревании 1-октенсульфида<sup>152</sup> и циклогексенсульфида<sup>150</sup>.

Термическое разложение полиарилтииранов до олефинов протекает настолько легко, что эта реакция рассматривается как один из лучших методов приготовления некоторых арилолефинов<sup>2, 87</sup>. Эта реакция ускоряется прибавлением медной бронзы и гладко протекает при температуре ниже  $100^\circ$ <sup>88, 89, 166</sup>.

### 2. Путем взаимодействия с фосфорорганическими соединениями

Алифатические тиираны, которые при нагревании быстрее образуют полимеры и димеры, чем разлагаются до олефина и серы, можно десульфурировать взаимодействием с трехвалентными фосфорорганическими соединениями:

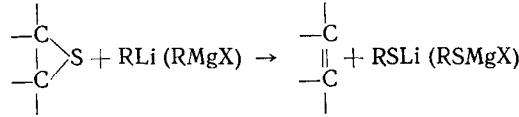


Применили следующие соединения фосфора: трифенилфосфин<sup>7, 168, 169</sup>, триэтилфосфин<sup>7</sup>, триэтилфосфит<sup>7, 41, 163, 168, 170, 171</sup> и трибутилфосфин<sup>169</sup>. С третичными фосфинами реакция протекает быстро при комнатной температуре; осторожное нагревание рекомендуется при использовании фосфитов. Выход олефинов и фосфинсульфидов лежит в пределах 85—99%.

Реакция стереоспецифична<sup>41, 169</sup>. Исследована кинетика реакции<sup>169</sup>; это реакция первого порядка по каждому из реагирующих веществ.

### 3. При взаимодействии с металлоорганическими соединениями

При взаимодействии алифатических тииранов с металлоорганическими соединениями, особенно литий- и магнийорганическими соединениями<sup>41, 163, 172</sup> образуются олефины и соответствующие меркаптиды



Выход олефинов ниже, чем при реакции с фосфорорганическими соединениями, однако эта реакция важна для синтеза некоторых тиофенолов, которые трудно приготовить другими методами<sup>172</sup>; общий выход ~60%. С соединениями Гриньара реакция протекает более сложно<sup>172</sup>.

Японские авторы<sup>31</sup> сообщают, что  $\beta$ -фенилметилмеркаптан образуется при взаимодействии этиленсульфида с фенилмагнийбромидом.

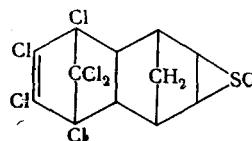
#### 4. С помощью других реагентов

Стереоспецифическое обессеривание 2-бутиленсульфида наблюдалось при обработке иодистым метилом в кипящем ацетоне<sup>164, 165</sup> или катализитическими количествами иода в бензоле<sup>173</sup>. Некоторые тиираны можно десульфурировать количественно при обработке литийалюминийгидридом<sup>174, 175</sup> или бутилатом калия<sup>176</sup>. Реакция арилтииранов с водородом в момент выделения ( $Zn - CH_3COOH$ ) также дает соответствующие олефины и сероводород.

#### Е. Окисление

Почти все попытки окислить этиленсульфиды в циклические сульфоны или сульфоксиды кончались неудачей, так как в этих условиях проходит раскрытие цикла<sup>7</sup>. Образуются сульфокислоты и серная кислота<sup>7</sup>. При окислении этиленсульфида азотной кислотой<sup>143</sup> были выделены карбоксисульфокислоты  $HO_3SCH_2COOH$  и  $HO_3SCH_2CH_2SCH_2COOH$ . Окисление  $KMnO_4$  также дает серную кислоту<sup>3</sup>. Перекись водорода энергично реагирует с этиленсульфидом<sup>7, 177</sup>; 2-оксипропансульфокислота  $CH_3CH(OH)CH_2SO_3H$  получена из пропиленсульфида<sup>178</sup>. Окисление этиленсульфида гидроперекисью или перекисью бензоила дает нерастворимые полимеры, вероятно, полиэтиленсульфоны<sup>177</sup>.

В отдельных случаях удалось провести окисление без раскрытия тииранового цикла. Так, окислением соответствующего тиирана гидроперекисью ацетила<sup>70</sup> был получен сульфоксид (см. 1):



Недавно было показано, что дibenзоилстильбен может быть окислен до сульфоксида или сульфона, соответственно, в зависимости от количества используемой перекиси водорода<sup>179</sup>. Двуокись тиирана можно синтезировать и другими способами. Например, тетрафенилэтиленсульфон был получен при взаимодействии дифенилдиазометана с сернистым ангидридом. Стабильные сульфоны аналогичной реакцией сmonoарилдиазометанами<sup>1</sup> не могут быть получены. Мономерный этиленсульфон был выделен при взаимодействии диазометана с  $SO_2$ <sup>177</sup> или с сульфеном<sup>180</sup>. Это вещество [(т. пл. 19°, т. кип. 64° (0,3 мм)] достаточно стабильно при комнатной температуре, но легко полимеризуется в полиэтиленсульфон выше 60°.

*цис*-2-Бутиленсульфон получен аналогично из диазоэтана и сернистого ангидрида<sup>181</sup>.

#### Ж. Восстановление

Уже упоминалось, что восстановление ароматических этиленсульфидов водородом в момент выделения сопровождается образованием соответствующего олефина и  $H_2S$ <sup>90</sup>. Восстановление алкиленсульфидов литийалюминийгидридом дает вторичные меркаптаны:

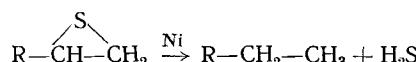


Выход меркаптанов составляет 72% для пропиленсульфида<sup>172</sup>, 73% для 1-гексенсульфида<sup>172</sup>, 20% — для 1-октенсульфида<sup>152</sup> и 75—85% для

ряда 3-алкоксипропиленсульфидов<sup>182</sup>. Также было исследовано восстановление циклогексенсульфида<sup>172, 183</sup> и углеводных тиiranов<sup>184</sup> LiAlH<sub>4</sub>. Побочными продуктами восстановления являются твердые полимеры и жидкости, содержащие серу, но не сероводород<sup>152</sup>. Было показано, что при использовании литийалюминийдействирида восстановление 2-бутиленсульфида сопровождается инверсией конфигурации<sup>40</sup>.

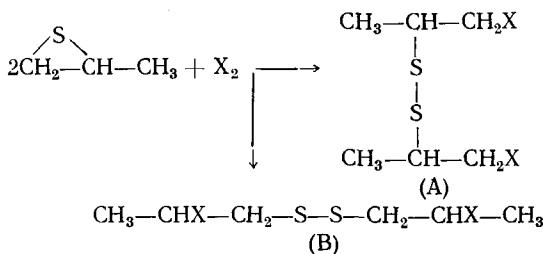
Относительно устойчивы к восстановлению  $\text{LiAlH}_4$  стероидные тираны и некоторые эфиры высших тиранкарбоновых кислот. Такие эфиры можно восстановить в соответствующие спирты, не затрагивая тирановую группировку<sup>175, 185</sup>. При высокой температуре протекает обессериевание с образованием олефинов<sup>123, 174, 175</sup>.

Восстановительное обессеривание протекает в присутствии никеля Ренея в этаноле 106, 184, 185.



### 3. Реакция с галогенами

Бром реагирует с этиленсульфидом, образуя вязкое, окрашенное вещество<sup>3</sup>. Взаимодействие хлора (в  $\text{CCl}_4$ ) с циклогексенсульфидом дает 1,2-дихлорциклогексан наряду с большим количеством полимера<sup>7</sup>. Если раствор хлора или брома (молярное отношение 1:2) медленно прибавлять к неводному раствору пропиленсульфида, получается бис-(галоид-пропил)-дисульфид (A)<sup>178, 186</sup>, который, как было показано позднее, имеет линейную структуру (B)<sup>187</sup>, что свидетельствует об «аномальном» раскрытии цикла галогенами:

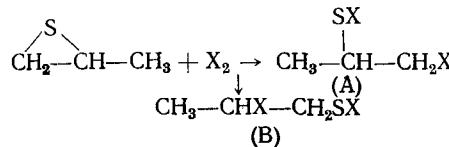


где  $X = Cl$  или  $Br$ .

В последних статьях Стьюарта предполагается «аномальное» раскрытие цикла при взаимодействии 3-хлорпропиленсульфида с хлором и бромом<sup>106</sup> и стиролсульфида с бромом<sup>108</sup>.

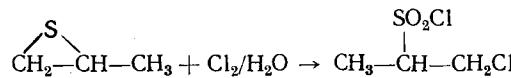
Реакция с галогенами протекает количественно и быстро, так что тираны можно титровать раствором брома в хлороформе или четыреххлористом углероде. Обработка 2-бутиленсульфида раствором иода при комнатной температуре дает дииоддисульфид, который при действии избытка иода при нагревании разлагается с отщеплением серы<sup>173</sup>.

Если пропиленсульфид прибавлять к раствору хлора или брома в молярном отношении 1 : 1, образуются  $\beta$ -галогенсульфенгалогениды<sup>178</sup>:

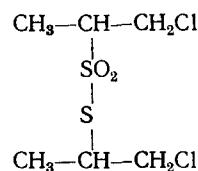


Первоначально образующимся продуктам приписывалась структура (А)<sup>178</sup>; позднее было доказано, что в действительности имеет место структура (В)<sup>187</sup>. Выход ~45%; вместо хлора можно применить хлористый сульфурил.

Взаимодействие водного раствора хлора с пропиленсульфидом дает  $\beta$ -хлорсульфонилхлорид<sup>189</sup>:



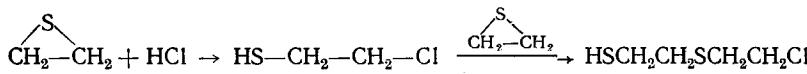
Это же соединение образуется при обработке сульфенхлорида водным раствором хлора или при взаимодействии хлора в уксусной кислоте с бис-( $\beta$ -хлоралкил)дисульфидом<sup>178</sup>. При добавлении ограниченного количества хлора к раствору пропиленсульфида в уксусной кислоте был выделен продукт, анализ которого предполагает структуру<sup>178</sup>:



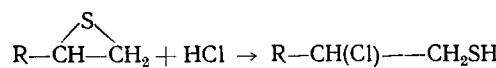
«Аномальное» раскрытие цикла происходит при реакции хлора в водной уксусной кислоте со стиролсульфидом<sup>188</sup> и 3-хлорпропиленсульфидом<sup>106</sup>.

## И. Реакция с галоидводородами

Разбавленная соляная кислота вызывает быструю полимеризацию тиiranов<sup>3, 188</sup>. Образующиеся полимерные продукты содержат хлор как концевые группы. Если этиленсульфид прибавлять к избытку конц. соляной кислоты, можно выделить мономерные и димерные аддукты:



С газообразным хлористым водородом в эфирном растворе был получен только  $\beta$ -хлорэтилмеркаптан<sup>34</sup>; взаимодействие с бромистым водородом дает  $\beta$ -бромэтилмеркаптан<sup>143</sup>. Только полимерные продукты получены из циклогексенсульфида и кипящей конц. соляной кислоты, в то время как 2-хлорциклогексилмеркаптан был получен с 57%-ным выходом при встряхивании циклогексенсульфида с большим избытком соляной кислоты при комнатной температуре. Аналогично из 3-хлорпропиленсульфида был получен дихлорпропилмеркаптан с 72%-ным выходом<sup>7</sup>. На примере пропиленсульфида и хлорпропиленсульфида было показано, что присоединение хлористого водорода к несимметричным тиiranам сопровождается раскрытием цикла у вторичного атома углерода<sup>9, 10</sup>:

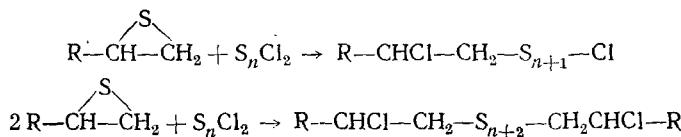


Такой же «аномальный» механизм предполагается для присоединения хлористого водорода к стиролсульфиду<sup>188</sup>. Изомерные 1-хлор-2-тиолы не были обнаружены. В противоположность этому, продукт «нормального» присоединения всегда присутствует при «аномальном» раскрытии цикла этиленоксидов. Поэтому авторы предполагают, что раскрытие

цикла протекает через образование промежуточного этиленсульфониевого иона, что соответствует электрофильному действию галоидоводородов<sup>10</sup>. Недавно<sup>190</sup> было приведено еще одно доказательство «аномального» присоединения хлористого водорода к пропиленсульфиду.

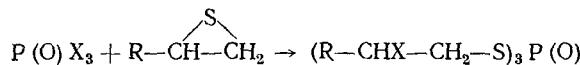
### К. Реакции с галоидными соединениями серы и фосфора

Присоединение двуххлористой и хлористой серы к тиранам подчиняется тому же механизму, что и присоединение галогенов<sup>191</sup>. При молярном соотношении галогенидов серы к тирану 1:2 образуются димерные продукты; мономерные политиохлориды выделены при отношении 1:1.



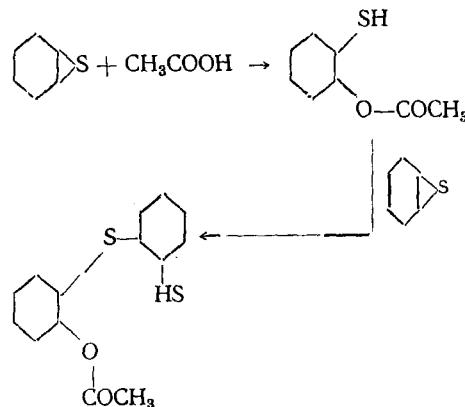
Раскрытие цикла и в этом случае является «аномальным». При проведении реакции в четыреххлористом углероде выход составляет 40—85%. Хлористый сульфурил реагирует с тиранами аналогично хлору (см. часть IV, 3); при этом выделяется сернистый ангидрид<sup>187</sup>.

Галогениды фосфора реагируют с тиранами, образуя  $\beta$ -галоидотиоловые эфиры<sup>192</sup>, однако доказательства структуры продуктов не приводятся:



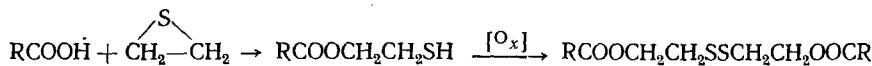
### Л. Реакция с карбоновыми кислотами

Уксусная кислота вызывает медленную полимеризацию этиленсульфида, в то время как пропиленсульфид и 1-бутиленсульфид в этих условиях не изменяются<sup>3, 77</sup>. При кипячении с избытком ледяной уксусной кислоты циклогексенсульфид образует 26% мономерного и 48% димерного ацетоксимеркаптана<sup>40</sup>:



Обработка тиранов избытком иода в ледяной уксусной кислоте приводит к количественному образованию ацетоксидисульфида, так что эта реакция может быть использована для иодометрического определения тиранов<sup>107</sup>.

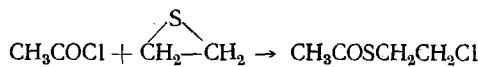
Реакция жирных кислот с раствором этиленсульфида в бензоле при 100° дает  $\beta$ -меркаптоэтиловые сложные эфиры, легко окисляющиеся в соответствующие дисульфиды:



Последние продукты, добавленные к смазочным маслам в количестве 5–10%, повышают их стабильность и понижают способность к истиранию<sup>193</sup>.

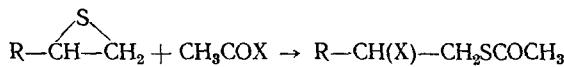
#### М. Реакция с галоидангидридами карбоновых кислот и хлорметиловыми эфирами

При комнатной температуре хлористый ацетил и этиленсульфид дают  $\beta$ -хлорэтилтиоацетат с выходом 75%<sup>194</sup>:



Эта реакция также дает высокие выходы с пропиленсульфидом, хлорпропиленсульфидом, циклогексенсульфидом<sup>7</sup> и стиролсульфидом<sup>188</sup>.

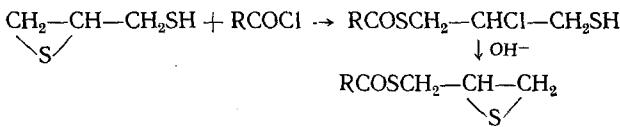
В случае несимметричных тиiranов раскрытие цикла происходит у вторичного атома углерода<sup>9, 10, 195</sup>:



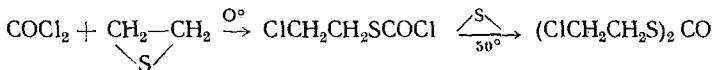
где R = CH<sub>3</sub>, ClCH<sub>2</sub>; X = Cl, Br.

Бромистый ацетил<sup>9, 33, 195</sup>, иодистый ацетил<sup>195, 196</sup>, хлорангидрид хлоруксусной кислоты<sup>34, 104, 195</sup>, бромангидриды хлоруксусной<sup>34</sup>, пропионовой<sup>33, 195</sup>, масляной<sup>33, 195</sup> и бензойной<sup>33, 195</sup> кислот и хлористый бензоил<sup>7</sup> реагируют аналогично, выход продуктов реакции составляет 90%.

3-Меркаптопропиленсульфид реагирует с хлорангидридами карбоновых кислот, образуя 1-ацилтио-2-хлорпропилен-3-тиолы, которые могут быть превращены в 3-ацилтиопропиленсульфиды обработкой щелочами<sup>108, 197</sup>:



Фосген реагирует с этиленсульфидом в две стадии<sup>198</sup>. Третичные амины действуют как катализаторы



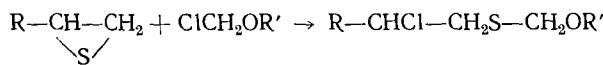
В случае пропиленсульфида присоединение фосгена протекает «аномально»<sup>199</sup>.

Аналогично реагируют эфиры хлоругольной кислоты<sup>199</sup>.

Фтористый бензоил, хлористый пикрил, хлористый динитробензоил, хлористый трифенилметил, *p*-толуолсульфохлорид и *p*-толуолсульфотрифенилметил реагируют с пропиленсульфидом или циклогексенсульфидом по другому механизму, образуя полимерные продукты<sup>7</sup>.

Реакционная способность атома хлора в  $\alpha$ -хлоралкиловых эфирах обычно очень высокая. Поэтому реакции этих соединений с тиiranами приводят к образованию  $\beta$ -хлоралкилсульфидов. Как уже отмечалось,

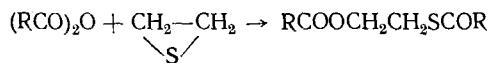
раскрытие цикла у пропиленсульфида «аномальное»<sup>200</sup>. Катализируемая сулемой реакция протекает при комнатной температуре:



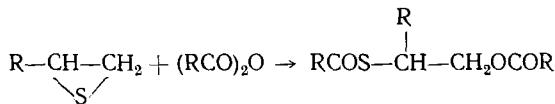
Выход составляет 23—78%<sup>200</sup>.

## Н. Реакция с ангидридами карбоновых кислот

Этиленсульфид реагирует с ангидридами карбоновых кислот, давая диэфиры  $\beta$ -меркаптоэтанола<sup>194</sup>:

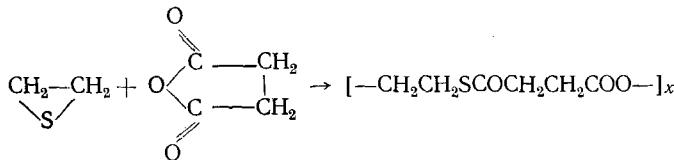


Реакция катализируется пиридином<sup>194</sup> и в случае несимметричных тиiranов предусматривает «нормальное» раскрытие цикла у первичного атома углерода<sup>9, 10</sup>:



Эти два факта указывают на нуклеофильный механизм реакции. Обычно реакция проводится при 130°, давая диэфиры с выходом приблизительно 50—80%. Некоторые стероидные тираны не реагируют с ангидридом уксусной кислоты даже в присутствии пиридина<sup>185, 201</sup>.

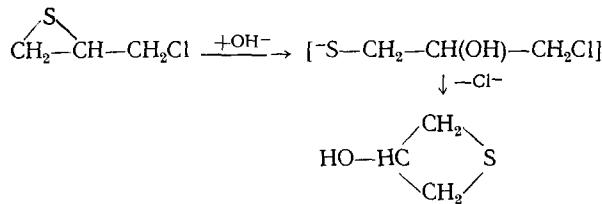
Применение ангидридов дикарбоновых кислот приводит к полимерным эфирам<sup>194</sup>:



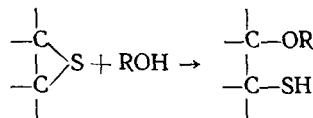
## О. Реакция с гидроксилсодержащими соединениями

*Вода.* При комнатной температуре никакой реакции с тииранами не наблюдается. Только в одном опыте было показано незначительное раскрытие цикла<sup>7</sup>. При 100° пропиленсульфид реагирует с водой, образуя различные неидентифицированные продукты<sup>7</sup>. Кинетическое изучение гидролиза стиролсульфида, катализируемого серной кислотой, не дало убедительных данных о порядке реакции<sup>202</sup>.

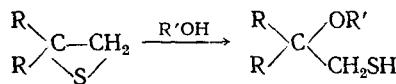
Щелочной гидролиз 3-хлорпропиленсульфида дает 3-окситиэтан<sup>108</sup>:



**Спирты.** Пропиленсульфид реагирует с этанолом при 100°, образуя различные неидентифицированные продукты<sup>7</sup>.  $\beta$ -Алcoxимеркаптаны были получены при реакции тиiranов со спиртами в присутствии катализитических количеств трехфтористого бора<sup>203, 204</sup>. Реакцию проводили около 100°; с изобутиленсульфидом выход



составлял ~20—40%, если применяли первичные спирты<sup>203</sup> и очень низкий при использовании вторичных спиртов. Пропиленсульфид или циклогексенсульфид образуют очень небольшие количества алcoxимеркаптанов даже с первичными спиртами<sup>203</sup>. Использование избыточных количеств тиiranов приводит к образованию высококипящих продуктов<sup>203</sup>. Алcoxигруппа присоединяется «аномальным» способом к вторичному или третичному углеродному атому несимметричных тиiranов<sup>203, 204</sup>.

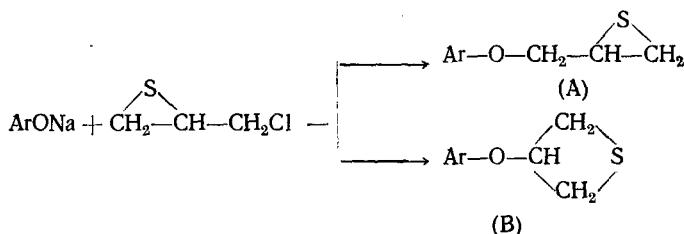


Аналогично реагирует с этанолом стиролсульфид в присутствии серной кислоты<sup>202</sup>.

Реакция тиiranкарбоновых кислот с бутилатом калия приводит к обессериванию и образованию ненасыщенных кислот<sup>176</sup>.

**Фенолы.** Этиленсульфид реагирует с фенолом, образуя  $\beta$ -феноксиэтилмеркаптан<sup>31</sup>.

Феноляты щелочных металлов реагируют с 3-хлорпропиленсульфидом двумя путями: наряду с полимерными продуктами образуются арилтиоглицидиловые эфиры (A) и 3-арилокситиэтаны (B)<sup>107</sup>:

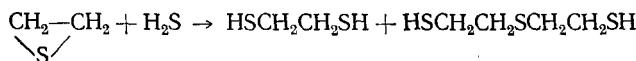


В протонных растворителях, таких как вода или спирт, предпочтительнее образование (A), в то время как образование (B) предпочтительнее в полярных аprotонных растворителях, таких как диглим, диметилсульфоксид или метилэтилкетон.

Образование B свидетельствует об атаке фенолят-ионом вторичного атома углерода, что является примером редко наблюдаемого «аномального» нуклеофильного расщепления тиiranового цикла. Образование A можно объяснить или «нормальным» раскрытием цикла или прямым обменом хлора. Первое объяснение подразумевает, что в этой реакции тиiranовый цикл раскрывается одновременно «нормальным» и «аномальным» путем. Этого никогда не наблюдалось в других случаях, и потому прямой обмен хлора представляется более вероятным.

## П. Реакция с тиосоединениями

Сероводород. Реакция этиленсульфида с избытком сероводорода при 45—60° дает приблизительно 50% дитиогликоля (этилендитиола) и ~16% тритиодигликоля<sup>34</sup>:

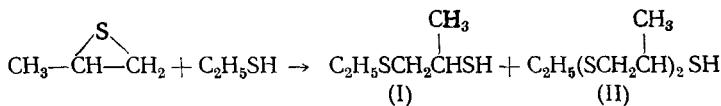


Соответствующие 1,2-дитиолы также образуются при взаимодействии гидросульфида калия с циклогексенсульфидом, пропиленсульфидом<sup>7</sup> и 1-октенсульфидом<sup>152</sup>. Выход несколько ниже, чем при реакции с сероводородом. Хлорпропиленсульфид в этих условиях образует небольшие количества тритиоглицерина<sup>7</sup>.

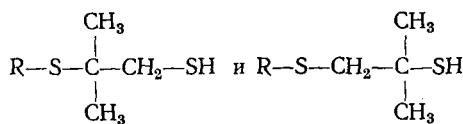
**Меркаптаны.** В отсутствие катализаторов тиирофены реагируют с меркаптантами довольно медленно. При нагревании циклогексенсульфида с этилмеркаптаном в течение 6 часов при 120° почти все исходное вещество осталось неизменным<sup>7\*</sup>.

В патенте рекомендуется температура реакции от 100 до 200° и применение избытка меркаптана; при реакции пропиленсульфида с этилмеркаптаном выход составлял 56% продукта присоединения 1:1 (I) и 24% продукта присоединения 2:1 (II).

Реакция этиленсульфида с этилмеркаптаном дает выход 22% продукта присоединения 1:1 и 6% продукта присоединения 2:1<sup>205</sup>:



Присоединение меркаптанов к тииранам ускоряется в присутствии катализаторов<sup>203</sup>. Реакция изобутиленсульфида с эквивалентным количеством меркаптанов в присутствии этилата натрия (~10%) дает приблизительно 40% продукта присоединения 1:1; при 100%-ном избытке меркаптана выход продукта присоединения 1:1 составляет 75%. В этой реакции имеет место образование смеси двух изомеров с преобладанием первичных меркаптанов,



что соответствует «аномальному» раскрытию цикла. В присутствии эфира трехфтористого бора преобладает третичный меркаптан («нормальное» раскрытие цикла)<sup>203</sup>. Ни в одном случае изомеры не были выделены; третичные меркаптаны идентифицированы амперометрическим титрованием смеси.

В присутствии этилата натрия циклогексенсульфид и меркаптаны образуют продукты присоединения 1:1 с выходом 30—40%<sup>203, 206</sup>.

Стиролсульфид реагирует с *n*-бутилмеркаптаном в присутствии трехфтористого бора, давая 33% продукта присоединения 1:1 неидентифицированной структуры<sup>188</sup>. Также образуются продукты присоединения 2:1, 3:1 и высшие продукты. Алкоксимеркаптаны, например  $\beta$ -этокси-

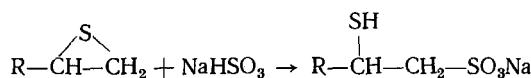
\* Меркаптаны или  $H_2S$  применяют для стабилизации этиленсульфида при хранении, предотвращая его полимеризацию.

этилмеркаптан, реагируют с этиленсульфидом аналогичным образом<sup>203, 207</sup>. Прибавление различных оксимеркаптанов и дитиолов к пропиленсульфиду в присутствии катализитических количеств этилата натрия приводит к образованию соответствующих продуктов присоединения 1:1 с выходом приблизительно 50% наряду с продуктами присоединения 2:1. Продукты присоединения тиолов к дитиолглицидолу получены только в небольших количествах<sup>208</sup>.

Использование молярных количеств щелочи или реакции тиiranов с меркаптидами щелочных металлов приводят к таким же результатам, как и использование катализитических количеств щелочи. Реакция циклогексенсульфида с этилмеркаптидом натрия, например, дает 55% продукта присоединения 1:1 и 30% продукта присоединения 2:1; 25% продукта присоединения 1:1 и 25% продукта присоединения 2:1 получено с трет.-бутилмеркаптидом натрия<sup>7</sup>.

Этиленсульфид и метилмеркаптид натрия (50%-ный избыток) дают 40%-ный выход 1:1 продукта; аналогично протекает реакция с амилмеркаптидом натрия<sup>34</sup>.

*Бисульфиты.* При реакции тиiranов с водными растворами бисульфита натрия при 50—100° с хорошими выходами образуются соли  $\beta$ -меркаптосульфокислот<sup>209</sup>.

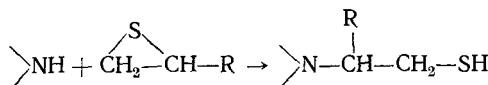


*Тиофосфаты.* Диалкилдитиофосфаты,  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ , присоединяют этиленсульфид при 70—80° в отсутствие катализаторов; реакция, очевидно, останавливается на стадии 1:1 аддукта  $(\text{RO}_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2)-\text{CH}_2\text{SH}$ . В присутствии  $\text{NaOH}$  образуются высшие продукты присоединения  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_n\text{P}(\text{S})-(\text{OR})_2$ <sup>211</sup>.

#### Р. Реакция с аминосоединениями

*Аммиак.* Водный раствор аммиака вызывает быструю полимеризацию этиленсульфида<sup>3</sup>, в то время как пропиленсульфид и бутиленсульфид полимеризуются медленно<sup>77</sup>. Реакция безводного аммиака с тиiranами не изучалась.

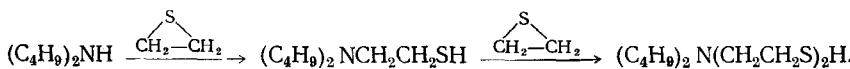
*Первичные и вторичные амины* реагируют с этиленсульфидом или пропиленсульфидом при 100—200° в отсутствие катализатора, давая  $\beta$ -меркаптоалкиламины<sup>212</sup>.



Никаких доказательств, подтверждающих предполагаемый «аномальный» механизм реакции, авторы не приводят. Чем выше основность аминов, тем выше скорость присоединения.

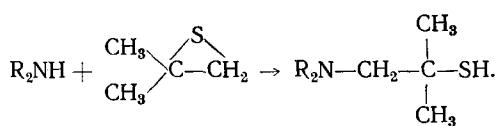
Обычно первичные амины дают только мономеркаптаны,  $\text{RNCH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$ ; если тиiranы используются в большом избытке и в случае сильно основных аминов, образуются также димеркаптаны  $\text{RN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH})_2$ . Пиперидин при реакции с 1 молем этиленсульфида образует мономеркаптан. Превращение первичного амина в димеркаптан лучше осуществлять в две стадии. Продукты присоединения 1:2 можно получить в случае сильно основных вторичных аминов (даже в

отсутствие катализатора). Здесь меркаптоамин сам, очевидно, действует как основной катализатор.



Аналогичным путем был получен 2-метиланилиноциклогексилмеркаптан (выход 50%) из метиланилина и циклогексенсульфида в кипящем этаноле<sup>7</sup>. Интересно отметить, что реакция не происходит при нагревании двух компонентов до 100° в отсутствие растворителя. Фурукава с сотр.<sup>31</sup> сообщали об образовании β-анилиноэтилмеркаптана из анилина и этиленсульфида.

При изучении реакции эквимолярных количеств вторичных и первичных аминов с тиранами при 100° было установлено<sup>35</sup>, что скорость реакции падает с увеличением стерических препятствий. Так, дициклогексиламин в этих условиях не образует аддукта. В отличие от данных Реппе с сотр.<sup>212</sup> было найдено, что присоединение несимметричных тиранов протекает путем «нормального» раскрытия цикла, так как в этой реакции из изобутиленсульфида образуется практически единственный продукт — третичный меркаптан:



Авторы установили, что реакция не катализируется фенолом, хлористым алюминием и натриевыми производными аминов. Эти результаты находятся в соответствии с данными Гильмана и Вуда<sup>213</sup>, которые из диэтиллитийамина и этиленсульфида получили β-диэтиламиноэтилмеркаптан, и Браза<sup>28</sup>, изучавшего эту реакцию в отсутствие щелочи. Выход β-аминомеркаптана составляет 50—80%.

Браз<sup>28</sup> изучил реакцию этиленсульфида с первичными и вторичными аминами в растворе бензола при 100°. Он отмечал, что различие в основности аминов оказывает сильное влияние на выход β-аминомеркаптана. В случае сильно основных аминов (диэтиламин) в полярных растворителях (метанол) главной реакцией становится полимеризация. Реакцию полимеризации можно подавить, используя большой избыток амина или неполярные растворители, или проводя реакцию вообще без растворителя.

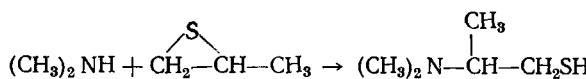
Аналогичные результаты получены Рачинским, Славачевской и Иоффе<sup>214</sup>.

В работах Юрьева и Дятловитской<sup>215</sup> сообщается о получении β-меркаптоэтиламинов из первичных аминосоединений и этиленсульфида и их превращении в гетероциклические соединения, содержащие серу и азот. Меркаптоэтилирование имеет место при температуре ~100° в отсутствие катализаторов; выход составляет ~60—70%.

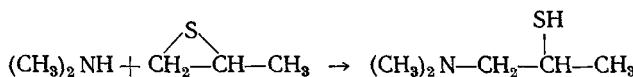
Детальное изучение меркаптоэтилирования алифатических аминов было проведено в 1962 г.<sup>216</sup>. Бензольный раствор этиленсульфида медленно прибавлялся к кипящему бензольному раствору амина. Амины — особенно первичные — использовались в избытке. Сильно полярные амины имеют тенденцию к теломеризации; прибавление этанола может подавить эту побочную реакцию. Таким путем получаются меркаптоэтилпроизводные с выходом 40—70%. Были исследованы два вторичных и 27 первичных аминов<sup>216</sup>.

Используя эфирный раствор при комнатной температуре, получили  $\beta$ -диметиламиноэтилмеркаптан<sup>33</sup> из диметиламина и этиленсульфида с выходом 70% и 2-диметиламинопропантиол-1 из диметиламина и пропиленсульфида с выходом 69%<sup>37</sup>.

Таким образом, амины, по-видимому, присоединяются к несимметричным тиiranам с «аномальным» раскрытием цикла, как предполагалось ранее<sup>212</sup>:



Отличные результаты были получены<sup>217</sup> при повторении работы Хансена<sup>33</sup>. Было найдено, что продукт реакции диметиламина и пропиленсульфида идентичен 1-диметиламинопропантиолу-2, а не 2-диметиламинопропантиолу-1. Таким образом, присоединение амина включает «нормальное» раскрытие цикла:



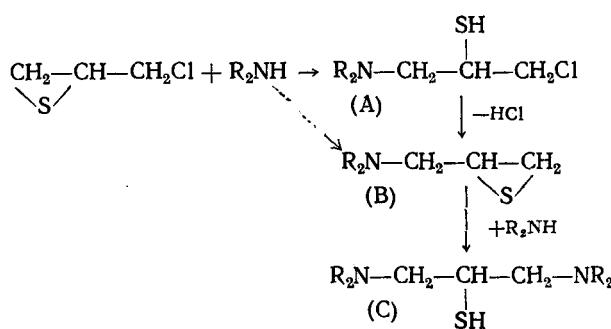
Аналогичная структура доказана с помощью ЯМР для продукта реакции изобутиленсульфида и пиперидина<sup>217</sup>.

При реакции метокси- и этоксипропиленсульфида со 100%-ным избытком пиперидина или морфолина в кипящем бензоле были получены<sup>182</sup> с выходом 80—92% аминомеркаптаны, тогда как при взаимодействии алcoxипропиленсульфида с диэтиламином в этих же условиях были выделены только исходные вещества. Авторы приписывают это расщеплению образующихся диэтиламиномеркаптанов в ходе перегонки.

Водные растворы диэтиламина вызывают исключительно полимеризацию тиiranов. Авторы предполагают «нормальное» раскрытие цикла без доказательства структуры.

Реакция стиролсульфида с пиперидином и морфолином приводит к образованию продуктов, не содержащих серу<sup>167</sup>. Однако в растворителях стиролсульфид может присоединяться ко вторичным аминам (диметиламин, пиперидин, морфолин) путем «нормального» раскрытия цикла<sup>188</sup>. Структура продуктов доказана превращением в  $\beta$ -фенилэтиламин. На присоединение не влияет основность или кислотность катализаторов, оказывают влияние только стерические затруднения, вызываемые заместителями у атома азота. Выход 60%<sup>188</sup>.

Особое внимание должно быть уделено опубликованным недавно результатам по реакции 3-хлорпропиленсульфида со вторичными аминами<sup>106</sup>. Если амины берутся в избытке, можно ожидать получения трех продуктов:



Однако ни в одном случае не удалось выделить продукт типа (A). Если реакцию проводят в эфире или петролейном эфире при молярном отношении 1:1, главным образом получается продукт (B), тогда как смесь (B) и (C) образуется при отношении реагентов 1:2. Структуры (B) и (C) свидетельствуют о «нормальном» раскрытии цикла, хотя возможно, что продукт (B) может образоваться и в результате прямого замещения галоида (пунктирная стрела), а не по механизму присоединения.

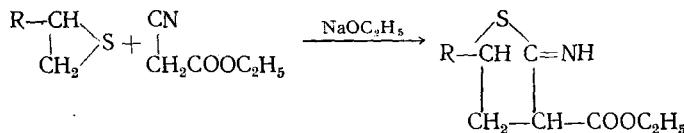
При реакции хлорпропиленсульфида с первичными аминами<sup>106</sup> образуются только полимерные вещества.

В результате изучения литературы по взаимодействию тиранов с первичными и вторичными аминами можно сделать следующие выводы: 1) реакция включает меркаптоалкилирование и не нуждается в катализаторе; 2) раскрытие цикла несимметричных тиранов происходит по «нормальному» механизму путем нуклеофильной атаки первичного атома углерода; 3) в первичных аминах два водородных атома у атома азота могут реагировать при меркаптоалкилировании; 4) тиольная группа полученного меркаптоалкиламина может быть подвергнута дальнейшему меркаптоалкилированию (побочные реакции 3 и 4 можно подавить, используя амины в большом молярном избытке); 5) высокая основность амина и высокая полярность растворителя промотируют полимеризацию тирана.

*Другие NH-соединения.*  $\beta$ -Меркаптоэтилирование цианамида<sup>218</sup>, гуанидилмочевины<sup>219</sup> и дигуанида<sup>220</sup> описано в патентах.

### С. Реакция с CN-кислотными соединениями

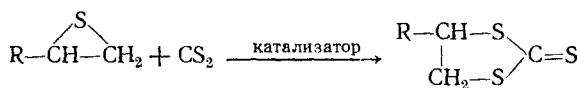
Малоновый и ацетоуксусный эфиры не реагируют с простыми тиранами в присутствии этилата натрия<sup>221</sup>. Из этилового эфира циануксусной кислоты в присутствии  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  получен этиловый эфир этил-2-иминоифан-3-карбоновой кислоты:



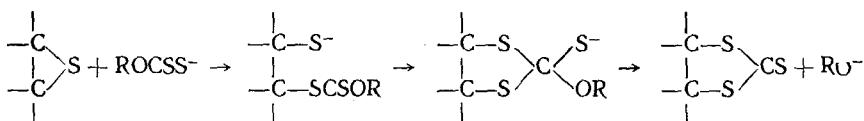
В случае этиленсульфида выход низкий (23%) ввиду значительной полимеризации; из пропиленсульфида и изобутиленсульфида, которые полимеризуются труднее, иминоэфиры получены с выходами 30 и 60%<sup>221</sup>. Соответствующие иминоэфиры были также получены из стиролсульфида<sup>167</sup>.

### Т. Реакция с сероуглеродом

В американском патенте описывается образование циклических тритиокарбонатов из тиранов и сероуглерода при 200° под давлением в присутствии четвертичных солей<sup>222</sup>. Реакция одновременно была описана русскими авторами<sup>223</sup>, которые использовали триметиламин в качестве катализатора при 100—120°:



Таким путем тритиокарбонаты получаются из этиленсульфида и пропиленсульфида с выходом  $\sim 90\%$ . Предполагают, что образование циклических тритиокарбонатов при взаимодействии тииранов с сероуглеродом в присутствии гидроокисей щелочных металлов в спиртовом растворе включает присоединение образовавшегося ксантофенат-иона с последующим отщеплением алкоголяят-иона<sup>6, 176, 184, 224</sup>:



## V. ПРИМЕНЕНИЕ

Высокая реакционная способность и очень неприятный запах тииранов препятствуют прямому технологическому применению этой группы соединений.

С другой стороны, их высокая реакционная способность делает тиираны ценным сырьем как для обработки природных или синтетических полимеров, так и в качестве промежуточных соединений для получения других серусодержащих соединений.

### Прямое применение тииранов

Пары этиленсульфида обладают большим дезинфицирующим действием, чем окись этилена<sup>225</sup>. Использование тииранов в качестве инсектицидной и фунгицидной составных частей разбрзгивателей описано в патенте<sup>226</sup>. При сравнительном изучении 6115 веществ по их токсическому действию тиираны оказались наиболее активными<sup>227</sup>. Хлорпропиленсульфид претендует на применение в качестве эффективного нематоцида<sup>228</sup>. Дитиоглицидилтиофосфаты оказывают сильное инсектицидное действие<sup>105, 229</sup>; S-ацилпроизводные проявляют высокую антитуберкулезную активность<sup>108, 230, 231</sup>, однако активность этих препаратов уменьшается при длительном применении, так как бактерии вскоре становятся устойчивыми к этим соединениям<sup>232</sup>; арилоксипропиленсульфиды предложены как свето- и теплостабилизаторы поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида<sup>233</sup>. Они более эффективны, чем применяемые для этой цели окиси арилоксипропилена.

В сочетании с катализатором полимеризации тииранов (например аминами) *бис*-тиираны являются вулканизаторами для натурального и синтетического каучука при низких температурах<sup>234</sup>. Предполагают, что концевые SH-группы полученных тиирановых полимеров присоединяются к двойным связям каучука, образуя поперечные связи.

Прибавление небольших количеств дитиоглицидола (3-меркаптопропиленсульфида) при полимеризации акрилонитрила приводит к образованию полимеров с повышенной термостойкостью<sup>235</sup>. Дитиоглицидол, очевидно, действует как агент передачи цепи аналогично додецилмеркаптану.

Фторированные тиираны можно использовать в качестве хладоагентов или для наполнения огнетушителей<sup>156</sup>.

### Обработка полимеров тииранами

Попытки получить шерсть, не садящуюся при стирке, обработкой этиленсульфида оказались успешными только в том случае, когда сравнительно большие количества этиленсульфида полимеризовались внутри

волокна. Однако фактура ткани при такой обработке ухудшалась<sup>236</sup>. При включении значительных количеств полиэтиленсульфида усадка сырых и дубленых шкур понижается, и процент растворимых компонентов уменьшается до нуля.

Была исследована<sup>237</sup> привитая полимеризация этилен- и пропиленсульфидов на целлюлозе. Реакция протекала при использовании целлюлозы, содержащей бензольные включения, в присутствии  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  или пиперидина, или при использовании целлюлозы, содержащей щелочной металлов.

На пленку из целлюлозы, обработанной этиленсульфидом, можно привить стирол при  $65^\circ$  в присутствии инициаторов радикальной полимеризации<sup>238</sup>. Стирольные боковые цепи соединяются с целлюлозой меркаптоэтильными группами.

Обработка полимеров любого типа 3-меркаптопропиленсульфидом рассмотрена в патенте<sup>239</sup>. Прививка нереакционноспособных синтетических волокон, таких, как полипропиленовые или поливинилхлоридные волокна к тиранам возможна при  $\gamma$ -облучении<sup>240</sup>.

### Тираны как промежуточные соединения

Реакции, описанные в IV разделе, приводят к образованию продуктов более или менее установленной химической структуры; в большинстве случаев это меркаптосоединения. Возможные применения указаны почти для всех этих продуктов. Обработка галоидсодержащих присадок к смазочным маслам, например этилтетрахлортиобутиратом, этиленсульфидом уменьшает их коррозионную активность<sup>241</sup>. В литературе описаны другие присадки, представляющие собой продукты реакции диалкилдитиофосфорных кислот с тиранами<sup>210</sup>. Продукты реакции окси-карбоновых кислот с этиленсульфидом также рекомендуются в качестве присадок к смазочным маслам<sup>242</sup>.

Продукты реакции цианамида, гуанидилмочевины и дигуанида могут быть использованы как инсектициды, ускорители вулканизации, пластификаторы или для производства резины<sup>218-220</sup>.

Добавление полиэтиленсульфида к смесям синтетических эластомеров описано в патенте<sup>243</sup>. Сополимеры окисей олефинов и олефинсульфидов рекомендуются в качестве добавок к смазочным маслам и консистентным смазкам<sup>157</sup>.

Сополимеры этилен- и пропиленсульфидов после вулканизации представляют собой эластомеры, имеющие промышленное значение<sup>147</sup>.

Полимеры фторированных тиранов применяются как упаковочные пленки, в качестве футеровочного материала и как водоотталкивающая пропитка<sup>156</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, F. Pfenninger, Chem. Ber., **49**, 1941 (1916).
2. H. Staudinger, J. Siegwart, Helv. Chim. Acta, **3**, 833 (1920).
3. M. Delépine, C. r., **171**, 36 (1920); Bull. soc. chim. France [4] **27**, 740 (1920).
4. K. Dachlauer, L. Jackel, Франц. пат. 797621 (1936); Пат. ФРГ 636708 (1936); Англ. пат. 465662 (1937); Ам. пат. 2094837; 2094914 (1937); C. A., **30**, 7122 (1936).
5. C. C. J. Culvenor, W. Davies, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., **1946**, 1050.
6. C. C. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, Там же, **1949**, 278.
7. C. C. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, Там же, **1940**, 282.
8. C. C. J. Culvenor, W. Davies, W. E. Savidge, Там же, **1952**, 4480.
9. W. Davies, W. E. Savidge, Там же, **1950**, 317.
10. W. Davies, W. E. Savidge, Там же, **1951**, 774.
11. D. S. Tarbell, D. P. Harnish, Chem. Rev., **49**, 1 (1951).

12. M. Ohta, J. Japan. Chem., **7**, 756, 801 (1953); C. A., **48**, 13615 (1954).
13. A. Schönberg, in Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», т. 9. Stuttgart, 1955, стр. 153.
14. Д. В. Иоффе, Ф. Ю. Рачинский, Усп. химии, **26**, 678 (1957).
15. E. E. Reid, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Vol. III, N. Y., 1960, pp. 11—19.
16. H. P. Kaufmann, R. Schickel, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **65**, 625 (1963); C. A., **60**, 5757 (1964); См. Schickel Dissertation, Münster, 1961.
17. N. L. Remes, W. A. Krewer, Ам. пат. 2900392 (1959); C. A., **54**, 587 (1960).
18. P. F. Warner, Ам. пат. 3071593 (1963); C. A., **58**, 11329 (1963).
19. M. Ohta, A. Kondo, R. Ohi, Nippon Kagaku Zasshi, **75**, 985 (1954); C. A., **51**, 14668 (1957).
20. F. G. Bordwell, H. M. Andersen, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4959 (1953).
21. M. G. Ettlinger, Там же, **72**, 4792 (1950).
22. C. C. Price, P. F. Kirk, Там же, **75**, 2396 (1953).
23. E. E. Van Tamelen, Там же, **73**, 3444 (1951).
24. П. Г. Сергеев, Б. С. Колычев, ЖОХ, **7**, 2600 (1937).
25. T. Wagner-Jauregg, Ann., **561**, 87 (1949).
26. M. G. Ettlinger, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4792 (1950).
27. R. Ketcham, V. P. Shah, J. Org. Chem., **28**, 229 (1963).
28. Г. И. Браз, ЖОХ, **21**, 688 (1951).
29. R. E. Davis, J. Org. Chem., **23**, 216, 1380 (1958).
30. J. A. Durden, H. A. Stansbury, W. H. Catlette, Там же, **26**, 836 (1961).
31. K. Furukawa, M. Nomura, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, **55**, 671 (1952).
32. K. Furukawa, R. Oda, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **28**, 74 (1952); C. A., **46**, 11105 (1952).
33. B. Hansen, Acta Chem. Scand., **11**, 537 (1957).
34. E. M. Meade, F. N. Woodward, J. Chem. Soc., **1948**, 1894.
35. H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2672 (1947).
36. S. Boileau, P. Sigwalt, C. r., **252**, 882 (1961).
37. B. Hansen, Acta Chem. Scand., **13**, 151, 159 (1959).
38. C. S. Marvel, E. D. Weil, J. Am. Chem. Soc., **76**, 61 (1954).
39. E. C. Sabatino, R. J. Grittner, J. Org. Chem., **28**, 3437 (1963).
40. G. K. Helmkamp, N. Schnautz, Tetrahedron, **2**, 304 (1958).
41. N. P. Neureiter, F. G. Bordwell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 578 (1959); N. P. Neureiter, Ам. пат. 2950337 (1960); C. A., **55**, 1440 (1960).
42. A. S. V. Choughuley, M. S. Chadna, Indian J. Chem., **1**, 437 (1963).
43. J. A. Durden, H. A. Stansbury, W. H. Catlette, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1943 (1959).
44. R. D. Guthrie, Chem. a. Ind., **1962**, 2121.
45. R. Ketcham, V. P. Shah, L. A. Strait, Abstracts, 147-th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Philadelphia, Pa., 1964, p42N.
46. V. Mark, Ам. пат. 2771470 (1956); C. A., **51**, 6686 (1957).
47. N. Ohta, M. Ohta, Nippon Kagaku Zasshi, **77**, 198 (1956); C. A., **52**, 253 (1958).
48. T. C. Owen, C. L. Gladys, L. Field, J. Chem. Soc., **1962**, 501.
49. E. E. Van Tamelen, Org. Synt., **32**, 39 (1952).
50. J. B. Wright, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1694 (1957).
51. S. Searles, H. R. Hays, E. F. Lutz, J. Org. Chem., **27**, 2832 (1962); J. Am. Chem. Soc., **80**, 3168 (1958).
52. S. Searles, E. F. Lutz, H. R. Hays, H. E. Mortensen, Org. Synt., **42**, 59 (1962).
53. Франц. пат. 1307385 (1962); C. A., **58**, 9027 (1963).
54. D. D. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4951 (1957).
55. D. D. Reynolds, Ам. пат. 2828318 (1958); C. A., **52**, 14651 (1958).
56. D. L. Johnson, D. L. Fields, Ам. пат. 3072676 (1963); C. A., **58**, 12426 (1963).
57. D. L. Fields, D. D. Reynolds, Бельг. пат. 616671 (1962); C. A., **60**, 2890 (1964).
58. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, J. Org. Chem., **26**, 5130 (1961).
59. F. K. Signaigo, Ам. пат. 2436233 (1948); C. A., **42**, 3775 (1948).
60. R. M. Evans, J. B. Fraser, L. N. Owen, J. Chem. Soc., **1949**, 248.
61. L. Goodman, A. Benites, B. R. Baker, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1680 (1958).
62. J. S. Harding, L. W. C. Miles, L. N. Owen, Chem. a. Ind., **1951**, 887.
63. J. S. Harding, L. N. Owen, J. Chem. Soc., **1954**, 1528.
64. L. W. C. Miles, L. N. Owen, Там же, **1952**, 817.
65. J. E. Christensen, L. Goodman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4738 (1960).
66. D. A. Lightner, C. Djerassi, Tetrahedron, **21**, 583 (1965).
67. K. Takeda, T. Komeno, J. Kawamura, Там же, **21**, 329 (1965).
68. L. Goodman, B. R. Baker, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4924 (1959).
69. R. N. Kienle, Ам. пат. 2766256 (1956); C. A., **51**, 3302 (1957).

70. S. B. Soloway, Ам. пат. 2694073 (1954); C. A., **49**, 3465 (1955).

71. E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, J. Chem. Soc., **1964**, 2455.

72. W. J. Wenisch, Диссертация, N. Y., 1955.

73. E. Traeger, Z. Hewezi, J. Prakt. Chem., [4], **18**, 255 (1962).

74. W. Coltoff, Ам. пат. 2183360 (1939); C. A., **34**, 2395 (1940), Англ. пат. 508932; Голландск. пат. 47835 (1940).

75. W. Coltoff, S. L. Langendijk, Ам. пат. 2185660 (1940); C. A., **34**, 2865 (1940).

76. C. Calingaert, Bull. soc. chem. Belges, **1**, 109 (1922); C. A., **16**, 3870 (1922).

77. M. Delépine, P. Jaffet, C. r., **172**, 158 (1921); Bull. soc. chim. France, (4), **29**, 136 (1921).

78. M. A. Youtz, P. F. Perkins, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3508 (1929).

79. J. F. McGhie, W. A. Ross, F. J. Juffetti, B. E. Grimwood, J. Chem. Soc., **1962**, 4638.

80. R. Salchow, Kautschuk, **14**, 12 (1938); C. A., **32**, 4007 (1938); Kautschuk, **13**, 119 (1937); C. A., **31**, 8991 (1937).

81. A. Schönberg, Ann., **454**, 37 (1927).

82. A. Schönberg, O. Schütz, Chem. Ber., **60**, 2351 (1927).

83. W. Ried, H. Kiug, Там же, **94**, 368 (1961).

84. A. Schönberg, A. K. Fatten, A. M. A. Sammour, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6020 (1957).

85. A. Schönberg, D. Cernik, W. Urbán, Chem. Ber., **64**, 2579 (1931).

86. A. Schönberg, S. Nickel, Там же, **64**, 2323 (1931).

87. H. Staudinger, J. Siegwart, Helv. Chim. Acta, **3**, 840 (1920).

88. A. Schönberg, V. L. Varga, Ann., **483**, 176 (1930).

89. A. Schönberg, V. L. Varga, Chem. Ber., **64**, 1390 (1931).

90. A. Schönberg, M. Z. Barakat, J. Chem. Soc., **1939**, 1074.

91. N. Latif, I. Fathy, J. Org. Chem., **27**, 1633 (1962).

92. A. Schönberg, E. Frese, Chem. Ber., **95**, 2810 (1962).

93. F. E. Dearborn, Ам. пат. 2169793 (1940); 2237096 (1941); 2333093 (1947); 2427717 (1947); 2845438 (1958); C. A., **34**, 214 (1940); **35**, 5305 (1941); **38**, 2170 (1944); **42**, 330 (1948); **53**, 4299 (1959).

94. F. E. Dearborn, Ам. пат. 2695286 (1954); C. A., **49**, 2488 (1955).

95. F. P. Otto, R. E. Meyer, Ам. пат. 2520101 (1950); C. A., **44**, 10314 (1950).

96. R. T. Armstrong, J. R. Little, K. W. Doak, Ind. Eng. Chem., **36**, 628, 2866 (1944).

97. L. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Moore, M. Porter, G. W. Ross, R. W. Saville, J. Chem. Soc., **1958**, 2838.

98. E. H. Farmer, F. W. Shipley, Там же, **1947**, 1519.

99. L. Bateman, C. G. Moore, Organic Sulfur Compounds, Vol. 1, N. Kharash, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1961, pp. 210—228.

100. H. R. Duffey, R. D. Snow, D. B. Keyes, Ind. Eng. Chem., **26**, 91 (1934).

101. A. Mailhe, M. Renaudie, C. r., **195**, 391 (1932).

102. S. G. Jones, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2452 (1938).

103. O. P. Strausz, H. E. Gunning, Там же, **84**, 4080 (1962).

104. К. А. Петров, Г. А. Сокольский, ЖОХ, **27**, 2711 (1957).

105. W. Lorenz, Пат. ФРГ 1086712 (1960).

106. J. M. Stewart, J. Org. Chem., **29**, 1655 (1964).

107. M. Sander, Monatsh., **96**, 896 (1965).

108. E. P. Adams, K. N. Ayad, F. P. Doyle, D. O. Holland, W. H. Hunter, J. H. C. Naylor, A. Queen, J. Chem. Soc., **1960**, 2665.

109. W. J. Middleton, Ам. пат. 3136781 (1964); C. A., **61**, 5612 (1964).

110. G. L. Cunningham, A. W. Boyd, R. J. Myers, W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., **19**, 676 (1951).

111. S. S. Butcher, Там же, **38**, 2310 (1963).

112. R. A. Nelson, R. S. Jessup, J. Res. Natl. Bur. Std., **48**, 206 (1952).

113. J. D. Cox, Tetrahedron, **19**, 1175 (1963).

114. G. M. Bennet, J. Chem. Soc., **121**, 2139 (1922).

115. F. S. Mortimer, J. Mol. Spectry, **5**, 199 (1960).

116. E. Lippert, H. Prigge, Ann., **659**, 81 (1962).

117. M. Tamres, S. Searels, J. Phys. Chem., **66**, 1099 (1962).

118. H. S. Gutowsky, R. L. Ritedge, M. Tamres, S. Searels, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4242 (1954).

119. E. Lippert, H. Prigge, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **67**, 415 (1963).

120. G. B. Guthrie, D. W. Scott, G. Weddington, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2795 (1952).

121. H. W. Thomoson, W. T. Cave, Trans. Faraday Soc., **47**, 951 (1951).

122. W. G. Fately, F. A. Miller, Spectrochim. Acta, **19**, 611 (1963).

123. K. Takeda, T. Komeno, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1793.

124. L. A. Strait, R. Ketcham, D. Jambockav, V. P. Shah, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4628 (1964).

125. D. E. Bays, R. C. Cookson, R. R. Hill, J. F. McChie, G. E. Usher, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1563.

126. C. Djerassi, H. Wolf, D. A. Lightner, *Tetrahedron*, **19**, 1547 (1963).

127. E. Gallegos, R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1177 (1961).

128. R. W. Kiser, E. J. Gallegos, *Там же*, **66**, 947 (1962).

129. K. Tori, T. Komeno, T. Nakagawa, *J. Org. Chem.*, **29**, 1136 (1964).

130. H. H. Günthard, T. Gäumann, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1958 (1950).

131. S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 728 (1963).

132. H. Mackie, P. A. G. O'Hara, *Tetrahedron*, **19**, 961 (1963).

133. F. O. Davis, E. M. Fettes, *Polyethers, Part III*, N. Y., pp. 1—37 (1962).

134. C. Loewig, S. Weidmann, *Poggendorffs Ann.*, **46**, 81 (1839); **49**, 128 (1839).

135. J. M. Crafts, *Ann.*, **124**, 110 (1862); **128**, 220 (1863).

136. A. Husemann, *Ann.*, **126**, 269 (1863).

137. W. Mansfeld, *Chem. Ber.*, **19**, 693 (1886).

138. O. Masson, *J. Chem. Soc.*, **49**, 234 (1886).

139. R. C. Fuson, R. D. Lipscomb, B. C. McKusick, L. J. Reed, *J. Org. Chem.*, **11**, 513 (1946).

140. J. Lal, G. S. Trick, *J. Polymer Sci.*, **50**, 13 (1961).

141. V. Meyer, *Ber.*, **19**, 3259 (1886).

142. C. D. Hurd, K. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3429 (1949).

143. M. Delépine, S. J. Eschenbrenner, *Bull. soc. chim. France*, [4], **33**, 703 (1923).

144. S. Boileau, J. Coste, J. Raynal, P. Sigwalt, *C. r.*, **254**, 2774 (1962).

145. S. Boileau, G. Champetier, P. Sigwalt, *Makromol. Chem.*, **69**, 180 (1963).

146. K. Endo, H. Kojima, Японск. пат. 21496 (1963); *C. A.*, **60**, 3122 (1964).

147. S. Adamek, B. B. J. Wood, R. T. Woodham, *Rubber Age*, **96**, 581 (1965).

148. K. Furukawa, R. Oda, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **30**, 50 (1952); *C. A.*, **47**, 3661 (1953).

149. K. Furukawa, M. Nomura, R. Oda, *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 189 (1953).

150. M. Mousseron, M. Bousquet, O. Marret, *Bull. Soc. Chim. France*, **1948**, 84.

151. R. Bacskaia, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2777 (1963).

152. C. G. Moore, M. Porter, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2062.

153. A. Noshay, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **54**, 533 (1961).

154. H. Lüssi, H. Zahner, Пат. ФРГ 1122710 (1962); *C. A.*, **56**, 15684 (1962); Англ. пат. 898314 (1962).

155. R. L. Whistler, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2595 (1964).

156. F. C. McGrew, Ам. пат. 3136744 (1964); *C. A.*, **61**, 4312 (1964); Англ. пат. 943373 (1963).

157. S. A. Ballard, R. C. Morris, J. L. van Winkle, Ам. пат. 2484370 (1949); *C. A.*, **44**, 1255 (1950).

158. K. J. Lissant, Ам. пат. 3083232 (1963); *C. A.*, **59**, 5277 (1963).

159. E. U. Köcher, K. Wagner, W. Emden, G. Dankert, Пат. ФРГ 117686 (1964).

160. O. C. Dertmer, W. A. Ames, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4145 (1964).

161. Ю. К. Юрьев, Л. С. Герман, *ЖХХ*, **25**, 2527 (1955).

162. N. L. Remes, W. A. Krewer, Ам. пат. 2891072 (1959); *C. A.*, **53**, 20099 (1951).

163. R. D. Schuetz, R. L. Jacobs, *J. Org. Chem.*, **26**, 3467 (1961).

164. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, *Там же*, **25**, 1754 (1960).

165. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, *Там же*, **29**, 3258 (1964).

166. D. J. Pettitt, G. K. Helmkamp, *Там же*, **28**, 2932 (1963); **29**, 2702 (1964).

167. C. O. Guss, D. L. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1342 (1952).

168. R. E. Davis, *J. Org. Chem.*, **23**, 1767 (1938).

169. D. D. Denney, M. J. Boskin, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4736 (1960); *Chem. a. Ind.*, **1959**, 830.

170. J. E. Christensen, L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3827 (1961).

171. R. D. Schuetz, R. L. Jacobs, *J. Org. Chem.*, **23**, 1799 (1958).

172. F. G. Bordwell, H. M. Andersen, B. M. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1082 (1954).

173. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, *J. Org. Chem.*, **27**, 2942 (1962).

174. D. A. Lightner, C. Djerassi, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1236.

175. J. F. McGhie, W. A. Ross, F. J. Juliotti, B. E. Grimwood, G. Usher, N. W. Waldron, *Там же*, **1962**, 1980.

176. J. F. McGhie, W. A. Ross, F. J. Juliotti, F. J. Swift, G. Usher, N. W. Waldron, B. E. Grimwood, *Там же*, **1964**, 460.

177. G. Hesse, E. Reihold, S. Majmudar, *Chem. Ber.*, **90**, 2106 (1957); **93**, 1129 (1960).

178. J. M. Stewart, H. P. Cordts, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5880 (1952).  
 179. D. C. Dittmer, G. C. Levy, *J. Org. Chem.*, **30**, 636 (1965).  
 180. G. Opitz, K. Fischer, *Naturforsch.*, **18b**, 775 (1963).  
 181. N. P. Neureiter, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1209 (1963).  
 182. R. L. Jacobs, R. D. Schuets, *J. Org. Chem.*, **26**, 3472 (1961).  
 183. M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdoun, *Bull. soc. chim. France*, **1952**, 1042.  
 184. A. M. Creighton, L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1024.  
 185. K. Takeda, T. Komeno, J. Kawanami, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **8**, 621 (1960); *C. A.*, **55**, 12451 (1960).  
 186. J. M. Stewart, Ам. пат. 2774794 (1956); *C. A.*, **51**, 7400 (1957).  
 187. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, *ЖХХ*, **34**, 1948 (1964).  
 188. J. M. Stewart, *J. Org. Chem.*, **28**, 596 (1963).  
 189. J. M. Stewart, Ам. пат. 2743290 (1956); *C. A.*, **51**, 456 (1957).  
 190. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, *ЖХХ*, **33**, 3638 (1963).  
 191. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, *Там же*, **34**, 1951 (1964).  
 192. A. J. Kolka, Ам. пат. 2866808 (1958); *C. A.*, **53**, 12176 (1959).  
 193. И. М. Слободин, С. С. Альтман, К. Д. Таммик, *Произв. смаз. материалов*, **5**, 58 (1959); *C. A.*, **54**, 12559 (1960).  
 194. V. V. Alderman, M. M. Brubaker, W. E. Hanford, Ам. пат. 2212141 (1940); *C. A.*, **35**, 463 (1941).  
 195. С. З. Ивин, *ЖХХ*, **28**, 177 (1958).  
 196. С. З. Ивин, *ЖХХ*, **22**, 267 (1952).  
 197. F. P. Doyle, K. N. Ayed, Англ. пат. 819688 (1960); *C. A.*, **54**, 8849 (1960); Пат. ФРГ 1131695 (1962); Швейц. пат. 358794 (1962).  
 198. H. Ringsdorf, C. G. Overberger, *Makromol. Chem.*, **44-46**, 418 (1961).  
 199. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, *ЖХХ*, **34**, 1954 (1964).  
 200. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 927.  
 201. T. Komeno, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **8**, 672 (1960); *C. A.*, **55**, 17685 (1961).  
 202. H. Kwart, J. A. Herwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1508 (1963).  
 203. H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler, *Там же*, **69**, 2675 (1947).  
 204. H. R. Snyder, J. M. Stewart, Ам. пат. 2497422 (1950); *C. A.*, **44**, 4025 (1950).  
 205. W. Reppe, A. Freytag, *Пат. ФРГ 696774 (1940)*; *C. A.*, **35**, 5909 (1941).  
 206. H. R. Snyder, J. M. Stewart, Ам. пат. 2490985 (1949); *C. A.*, **44**, 2550 (1950).  
 207. H. R. Snyder, J. M. Stewart, Ам. пат. 2497100 (1950); *C. A.*, **44**, 4025 (1950).  
 208. E. P. Adams, E. P. Doyle, D. L. Hatt, D. O. Holland, W. H. Hunter, K. R. L. Mansford, J. H. C. Nayler, A. Queen, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2649.  
 209. S. D. Ufer, A. Freytag, *Пат. ФРГ 696773 (1940)*; *C. A.*, **35**, 5909 (1941).  
 210. T. R. Hopkins, A. Rhodes, A. N. Arakelian, *Пат. ФРГ 1012416 (1958)*.  
 Англ. пат. 818962 (1959); *C. A.*, **54**, 15917 (1960).  
 211. Т. А. Мастрюкова, В. Н. Одноралова, М. И. Кабачник, *ЖХХ*, **28**, 1563 (1958).  
 212. W. Reppe, F. Nicolai, *Пат. ФРГ 631016 (1936)*; *C. A.*, **30**, 6008 (1936); Ам. пат. 2108443 (1938).  
 213. H. Gilman, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1843 (1945).  
 214. Ф. Ю. Рачинский, Н. М. Славачевская, Д. В. Иоффе, *ЖХХ*, **28**, 2998 (1958).  
 215. Ю. К. Юрьев, С. В. Дятловицкая, *Часть II, ЖХХ*, **27**, 1787 (1957);  
*Часть X, ЖХХ*, **29**, 3885 (1959).  
 216. R. J. Wineman, M. H. Gollis, J. C. James, A. M. Pomponi, *J. Org. Chem.*, **27**, 4222 (1962).  
 217. S. D. Turk, R. P. Louthan, R. L. Cobb, C. R. Bresson, *Там же*, **29**, 974 (1964).  
 218. L. P. Moore, W. P. Ericks, Ам. пат. 2323409 (1943); *C. A.*, **38**, 212 (1944).  
 219. L. P. Moore, W. P. Ericks, Ам. пат. 2442957 (1948); *C. A.*, **42**, 7328 (1948).  
 220. L. P. Moore, W. P. Ericks, Ам. пат. 2453333 (1948); *C. A.*, **43**, 1799 (1949).  
 221. H. R. Snyder, W. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 217 (1948).  
 222. A. F. Millikan, Ам. пат. 3073846 (1963); *C. A.*, **58**, 13794 (1963).  
 223. Г. А. Рязанова, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, *ЖХХ*, **33**, 1366 (1963).  
 224. S. M. Igbal, L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1030.  
 225. S. Kaye, *Am. J. Hyg.*, **50**, 289 (1949); *C. A.*, **44**, 6578 (1950).  
 226. H. J. C. Tendeloo, Ам. пат. 2225573 (1940); *C. A.*, **35**, 2269 (1941).  
 227. D. E. Frear, E. J. Seiferle, *Econ. Entomol.*, **40**, 736 (1947); *C. A.*, **42**, 2045 (1948).  
 228. Ch. Nakawa, M. Sakai, K. Konishi, Японск. пат. 9997 (1962); *C. A.*, **60**, 3440 (1964).  
 229. G. Schrader, W. Lorenz, *Пат. ФРГ 1082915 (1960)*; *C. A.*, **55**, 25983 (1961).

---

230. F. P. Doyle, D. O. Holland, K. R. L. Mansford, J. H. Nayler, A. Queen, J. Chem. Soc., **1960**, 2660.
231. A. Queen, Англ. пат. 810389 (1959); С. А., **54**, 2360 (1960); Ам. пат. 2918476 (1959); Пат. ФРГ 1090227 (1961); Швейц. пат. 353002 (1961).
232. P. Acred, D. M. Brown, Brit. J. Pharmacol., **15**, 485, 496 (1960); С. А., **55**, 8670 (1961).
233. M. Kosmin, Ам. пат. 2824845 (1958); С. А., **52**, 9667 (1958); Ам. пат. 2965651 (1960); С. А., **55**, 10468 (1961).
234. H. W. Machinpey, Ам. пат. 2962457 (1960); С. А., **55**, 6009 (1961).
235. Англ. пат. 597368 (1948); С. А., **42**, 7573 (1949).
236. T. Vagg, J. B. Speakman, J. Soc. Dyers Colourists, **60**, 238 (1944).
237. G. Champetier, F. Henneguin-Lucas, C. r., **252**, 2785 (1961).
238. D. K. Chaudhuri, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., **48**, 159 (1960).
239. W. A. Lazier, F. K. Signaigo, Ам. пат. 2396957 (1946); С. А., **40**, 3935 (1946).
240. T. Muroi, S. Morimoto, A. Yamaouchi, Японск. пат. 9891/61; С. А., **56**, 3682 (1962); Пат. ФРГ 1129925 (1962).
241. A. Hübisch, Пат. ФРГ 964772, 1002329 (1957); С. А., **53**, 22893 (1959).
242. D. E. Adelson, G. L. Perry, G. G. Pritzker, Ам. пат. 2628941 (1953); С. А., **47**, 4600 (1953).
243. H. Romeyn, J. F. Petras, Пат. ФРГ 925314 (1955); С. А., **52**, 2443 (1958).

Институт Баттелье,  
Франкфурт на Майне,  
ФРГ

---