

УДК 547.736.1

ТИИРАНЫ*

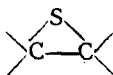
М. Зандер

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	433
II. Методы получения тиранов	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 галондмеркаптанов	438
7. Из галондтиоцианатов или дитиоцианатов	438
8. Из тиокетонов, тиозфиров 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 дитиэтандиокидов	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 галондводородами	452
К. Реакции с галондными соединениями серы и фосфора	453
Л. Реакция с карбоновыми кислотами	453
М. Реакция с галондангидридами карбоновых кислот и хлорметилловыми эфирами	454
Н. Реакция с ангидридами карбоновых кислот	455
О. Реакция с гидроксилсодержащими соединениями	455
П. Реакция с тиосоединениями	457
Р. Реакция с аминсоединениями	458
С. Реакция с CN-кислотными соединениями	461
Т. Реакция с сероуглеродом	461
V. Применение	462

I. ВВЕДЕНИЕ

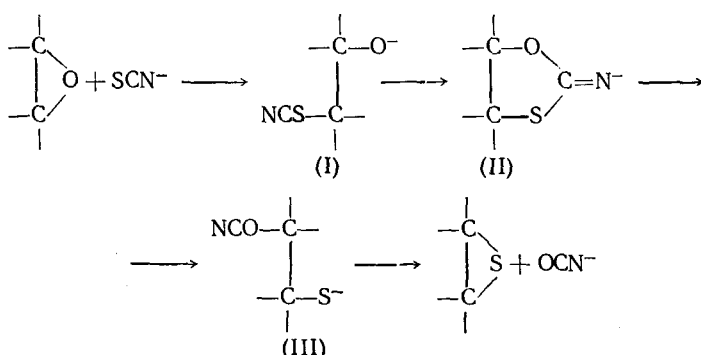
К тиирамам относятся соединения, содержащие трехчленные циклы с одним атомом серы.



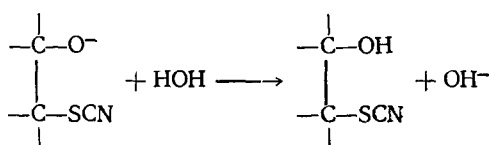
* Chem. Rev., 66, 297 (1966). Сокращенный перев. с англ. Д. Е. Ильиной и Л. Л. Стоцкой.

Выход тиранов сильно зависит от основности применяемых реагентов⁵. Так, если окись этилена заменить смесью этиленхлоргидрина и щелочи, то выход этиленсульфида резко падает¹⁹.

Реакция окисей алкиленов с тиоцианатами, очевидно, протекает по следующему механизму²⁰⁻²³:

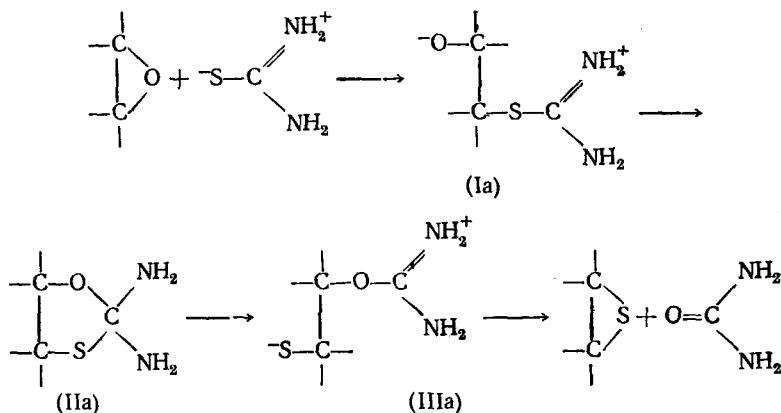


Первые две стадии протекают очень быстро, а последние две — крайне медленно. Быстрое увеличение pH среды на ранних стадиях реакции может быть объяснено гидролизом I^{22,24,25}



В связи с этим рекомендуется проводить реакцию в слабощелочной среде (в присутствии K_2CO_3).

Аналогичный механизм реакции предполагается для взаимодействия с тиомочевинной^{8,26,27}:



Для повышения выхода тиранов необходимо добавление щелочи или нагревание. Наибольший выход был получен при нейтрализации карбонатом кадмия²⁶.

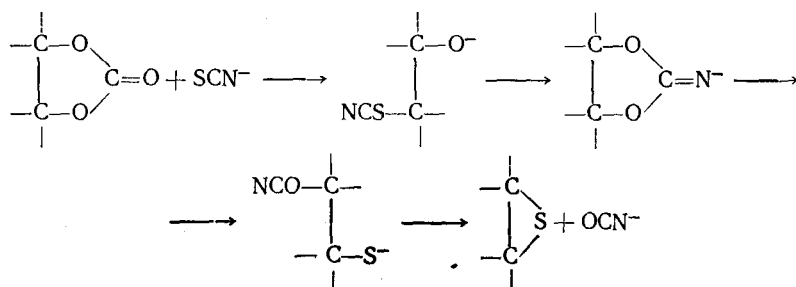
Последняя стадия реакции — расщепление III или IIIa; последующая циклизация становится возможной только тогда, когда связь O—C ослаблена электроакцепторными группами, что имеет место в случае солей мочевины или цианатов. Циклизация не происходит, если атом водорода или алкильная группа связаны с атомом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

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

Взаимодействием соответствующих окисей алкиленов с тиомочевинной или тиоцианатом калия или аммония были получены этиленсульфид^{4, 18, 28-35}, пропиленсульфид^{4, 5, 9, 26, 29, 36-39}, хлорпропиленсульфид^{5, 4, 10, 29, 31}, 2-бутиленсульфид^{22, 40, 41} и ряд других соединений⁴²⁻⁵⁰.

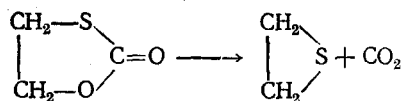
2. Из циклических карбонатов

Взаимодействие циклических карбонатов 1,2-диолю (1,3-диоксолон) с тиоцианатами щелочных металлов при 100—200° приводит к образованию соответствующих тиранов⁵¹⁻⁵³:

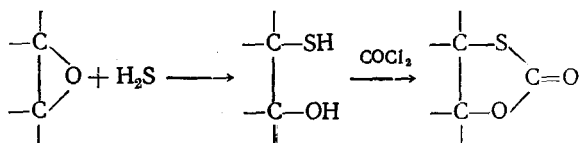


Выход этиленсульфида составляет 80—85% (температура реакции 95—100°), а пропиленсульфида только 51% (140—150°). Высшие замещенные диоксолонны реагируют очень медленно, образуя главным образом полимерные продукты.

Другим важным методом синтеза тиранов является нагревание циклических монотиолкарбонатов^{54, 55}:

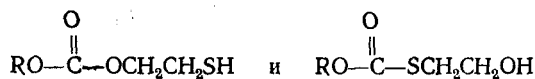


Исходные соединения легко получают при нагревании β-меркаптоэтилкарбонатов с открытой цепью в присутствии сульфоновых кислот⁵⁶ или из окисей олефинов обработкой сероводородом и последующим ацилированием полученных β-оксимеркаптанов фосгеном в присутствии пиридина:

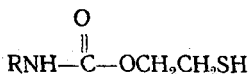


Разложение циклических карбонатов прототируется малыми количествами щелочи и ингибируется кислотами. Так, разложение этиленмонотиолкарбоната в присутствии 1% Na_2CO_3 при 200° приводит к образованию этиленсульфида с выходом 88%⁵⁴.

Циклические тиолкарбонаты могут быть заменены O- и S-карбонатами с открытой цепью^{57, 58}:

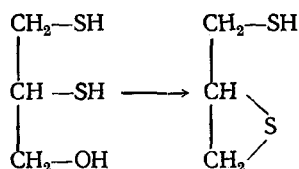


или меркаптокарбаминами



3. Из оксимеркаптанов и их производных

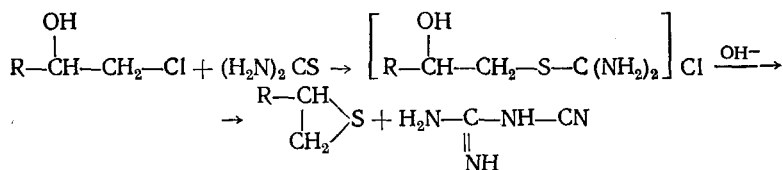
Опубликовано только одно сообщение о получении тирана при дегидратации оксимеркаптана⁵⁹:



Гораздо легче проходит реакция циклизации с образованием тиранов, если исходить из производных оксимеркаптанов, например, S-ацетил, O-ацетил и O,S-диацетил-2-оксимеркаптанов^{60–64}. При нагревании этих производных с водными растворами щелочей (KOH или NaHCO₃) происходит образование тиранов с выходом 25–80%^{65–67}.

4. Из оксиалкилгалогенидов

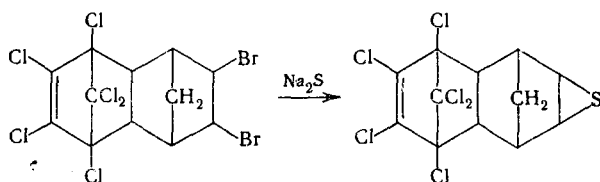
Взаимодействие 2-оксиалкилгалогенидов с тиомочевинной в полярных растворителях приводит к образованию соответствующих солей изотиомочевинны, которые, в свою очередь, при обработке щелочью превращаются в тираны^{68, 69}:



5. Из дигалоидалканов

Взаимодействие дихлорэтана и дибромэтана с сульфидами щелочных металлов приводит к образованию полиэтиленсульфида³.

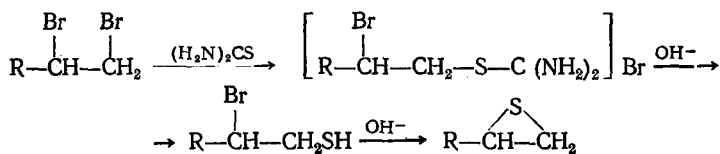
В литературе описан только один случай прямого синтеза тирана из дигалоидалкана⁷⁰:



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

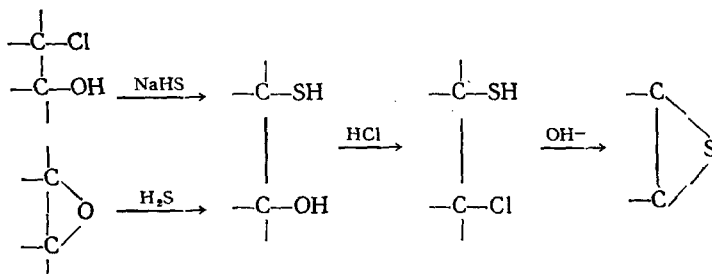
Образование этиленсульфида с выходом 20% наблюдалось при взаимодействии 1,2-дибромэтана с гексаметилциклотрисилилтианом⁷¹.

Реакция 1,2-дигалогенидов с тиомочевинной приводит к образованию солей моноитиомочевинны, которые под действием щелочей превращаются в тираны⁷²:



Этот метод был успешно применен для синтеза 1-гексенсульфида (выход 64%), стиролсульфида (выход 34%)⁷² и хиноксалин-2,3-сульфида⁷³.

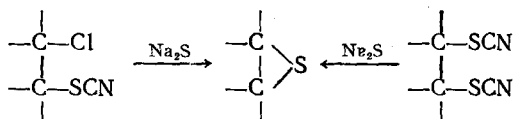
6. Из галоидмеркаптанов



Этиленсульфид получается с высоким выходом при значениях pH от 5,5 до 11,5. Для создания такого pH применяют слабые щелочи^{74, 75}, такие, как $NaHCO_3$, CH_3COONa , $NaNH_2PO_4$, Na_2HPO_4 , $NaHS$. при более высоких или более низких значениях pH имеет место полимеризация этиленсульфида.

7. Из галоидтиоцианатов или дитиоцианатов

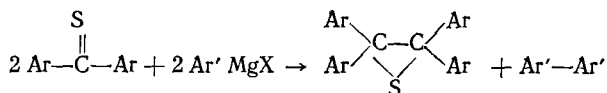
Тираны могут быть получены при взаимодействии 2-галоидтиоцианатов или 1,2-бис-тиоцианатов с сульфидом натрия^{3, 76-78}. Эта реакция имеет историческое значение, так как она явилась первым методом синтеза алкиленсульфидов (1920 г.):



Реакция протекает при комнатной температуре или слабом нагревании. Вместо Na_2S можно использовать щелочи^{79, 80}. Выход тиранов относительно высокий.

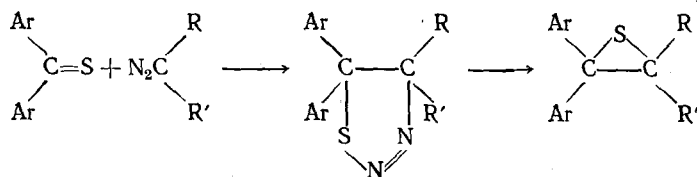
8. Из тиокетонов, тиоэфиров и хлорангидридов тиокарбоновых кислот

Ароматические тиокетоны при взаимодействии с реактивом Гриньяра дают тетраарилэтиленсульфиды^{81, 82}:

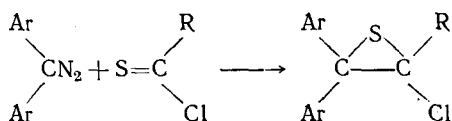


Обработка тиокетонов ацетиленидом натрия также приводит к образованию тиранов⁸³.

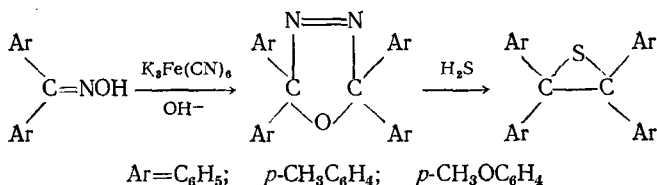
Другой путь получения тиранов — взаимодействие диазоалканов с тиокетонами^{2, 84-86}:



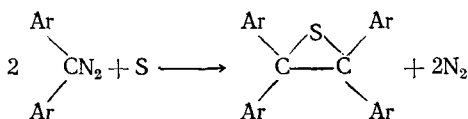
Хлорзамещенные ароматические тираны могут быть получены при взаимодействии ароматических замещенных диазоалканов с хлорангидридами тиокарбоновых кислот, тиофосгеном и хлорзамещенными эфирами тиокарбоновых кислот⁸⁷⁻⁸⁹:



9. Из оксадиазолинов⁹⁰



10. Из диазоалканов и серы



Реакция проходит при комнатной температуре с высоким выходом; ускоряется при облучении ультрафиолетовым светом^{91, 92}.

11. Из олефинов

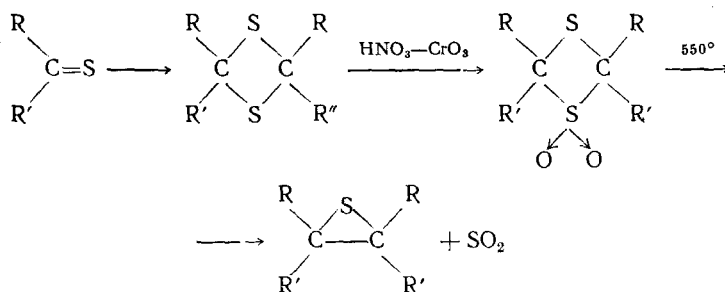
Попытки прямого присоединения элементарной серы к олефинам, аналогично синтезу окиси этилена из этилена и кислорода, не привели к образованию тиранов. В различных патентах⁹³⁻⁹⁵ сообщали, что при взаимодействии ненасыщенных кетонов, кислот и эфиров с серой образуются тирановые соединения, однако ни одно из них не было выделено и присутствие тирановых групп не было доказано. Предположение, что имеет место образование тирановых соединений, было основано исключительно на наблюдении, что в ходе реакции не выделялся H_2S .

В настоящее время установлено, что реакция серы с ненасыщенными соединениями приводит к образованию преимущественно ди- и полисульфидов, а также ряда побочных продуктов, не содержащих тирановых групп^{7, 96-98}. Недавно⁹⁹ был опубликован обзор по реакциям серы с олефинами.

Аналогичные результаты были получены при взаимодействии олефинов с сероводородом и меркаптанами^{100, 101}. С другой стороны, небольшой выход тиранов в качестве побочных продуктов наблюдался при взаимодействии этилена, пропилена и циклогексена с диэтилтетрасульфидом при 150° ¹⁰². 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° ¹⁰³. Выход тиранов был высоким, но скорость реакции крайне мала (за 60 мин.

рованные тираны¹⁰⁹:



где R, R' = F, CF₃, CF₂Cl.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Структура этиленсульфида была установлена радиоспектроскопическими методами¹¹⁰. Этиленсульфид имеет следующие атомные расстояния и углы: C—C=1,492, C—S=1,819, C—H=1,078 Å, ∠H—C—H 116°00', ∠C—S—C 65°48'. Эти величины свидетельствуют о том, что связь C—C в этиленсульфиде имеет частично характер двойной связи.

Для пропиленсульфида¹¹¹ C—H=1,09, C—C_{метил}=1,513 Å, ∠H—C—H 109°28'.

Из различий в теплоте образования и энергий индивидуальных связей была рассчитана энергия напряжения в этиленсульфиде¹¹². 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 циклопропана¹¹³.

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

Трудно объяснить сильное различие в константах протон-протонного взаимодействия, определенное из спектров ЯМР, у окиси пропилена и пропиленсульфида. В случае окиси этилена и этиленсульфида никакого различия не было обнаружено¹¹⁴. Однако большие различия были найдены для ¹³C—H взаимодействия у окиси этилена, этиленсульфида и этиленимина¹¹⁵.

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 тираны — самые слабые. Аналогичное соотношение между энергией напряжения и донорной способностью было найдено для циклических эфиров и иминов¹¹⁶; 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 циклы¹¹⁷.

Электронная плотность на гетероатоме была определена, исходя из величины химического сдвига α- и β-CH₂-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^{118, 119}.

ИК спектры этиленсульфида были сняты в жидкой¹²⁰ и газовой фазах¹²¹. Полосы поглощения при 625 и 660 см^{-1} приписываются колебаниям $C-S$ связи в этиленсульфиде¹²⁰. Известен также ИК спектр пропиленсульфида¹²² и Раман-спектр этиленсульфида^{121, 123}.

УФ спектр этиленсульфида, пропиленсульфида и циклогексенсульфида был снят в растворе и газовой фазе²⁹. В растворе изеооктана для тиранов характерен пик при 2610—2625 Å и минимум около 2370 Å.

УФ спектр стиролсульфида, замещенного в пара-положении, показал наличие определенного сопряжения тиранового кольца с бензольным, обуславливающее псевдоненасыщенный характер и электрофильные свойства тиранового цикла¹²⁴. Были измерены также дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм оптически активных тиранов^{125, 126}.

Потенциал ионизации этиленсульфида, определенный из спектральных данных, равен $8,87 \pm 0,15$ ¹²⁷ и $8,9-9,1$ eV¹²⁸.

С помощью ЯМР спектроскопии было изучено влияние конфигурации молекул тиранов на химический сдвиг протонов¹²⁹.

Дипольный момент этиленсульфида равен 1,66 D, окиси этилена 1,88 D и пропиленсульфида 1,95 D¹¹¹. Молекулярная рефракция у этиленсульфида оказалась равной 17,33¹³⁰. К алкилзамещенным тиранам применимо уравнение:

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

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

Вследствие большего молекулярного веса тираны имеют меньшую упругость пара, чем соответствующие оксираны. Упругость паров этиленсульфида, измеренная в интервале температур от 18 до 88°, подчиняется уравнению $\log p = 7,03725 - 1194,37 (t + 232,42)^{-1}$ ¹²⁰. Теплота парообразования при 25° равна 7240 ± 5 ккал/моль¹²⁰. Теплота образования этиленсульфида, определенная из теплоты его сгорания, составляет $19,29 \pm 0,16$ ккал/моль для реального газа при давлении насыщенного пара¹²⁰.

Из микроволновых и ИК спектров этиленсульфида были рассчитаны термодинамические функции $(F_T^\circ - H_0^\circ)T$, $H_T^\circ - H_0^\circ$, S° и C_p° ¹²⁰.

Теплоты сгорания и теплоты образования ряда тиранов при 25° в жидкой фазе приведены ниже в таблице¹³¹:

	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

Теплоты сгорания и теплоты образования примерно 100 органических соединений серы, в том числе и некоторых тиранов, приведены в работе¹³².

IV. РЕАКЦИИ

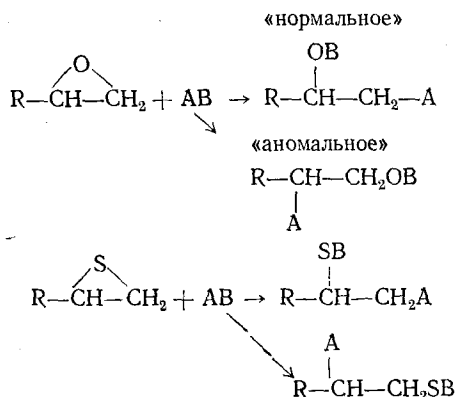
Тираны способны подвергаться очень многим реакциям, однако фундаментального обзора в этой области до сих пор в литературе нет. Большинство сведений содержится либо в патентах, либо в виде кратких сообщений. Только в последние годы были проведены систематические исследования реакционной способности тиранов.

Аналогично оксиранам все реакции тиранов 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 тиранов по сравнению с оксиранами к нулеофильным реагентам; практически тираны имеют примерно такую же или несколько большую реакционную способность.

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

О радикальных реакциях с тиранами 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 тиранам, 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 тиранов.



«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 тиранам.

А. Полимеризация

Обзор по полиалкиленсульфидам был опубликован Дэвисом в 1962 г.¹³³.

Этиленсульфид полимеризуется настолько легко (без инициатора), что полиэтиленсульфид стал известен на 80 лет раньше, чем был синтезирован мономер¹³⁴. В XIX веке были сделаны многочисленные попытки превратить дихлорэтан или дибромэтан с помощью сульфидов калия и натрия в полиэтиленсульфид. Было получено белое аморфное нерастворимое вещество состава $(C_2H_4S)_x$ ¹³⁵⁻¹³⁸, 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^{139, 140} сообщалось, что полимер, полученный из дибромэтана и сульфида натрия, не плавится ниже 180°. Полимер $(C_2H_4S)_x$ был получен также из 2,2'-дихлордиэтилсульфида и сульфида калия или из динамтриевой соли этилендитиоловой кислоты и дибромэтана¹⁴¹.

При обработке 2,2'-дихлордиэтилсульфида металлическим натрием выделяется газообразный этилен и образуется полиэтиленсульфид, плавящийся при 158—160°¹⁴². 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-дибромпропана. Полипропиленсульфид представляет собой белый аморфный нерастворимый порошок^{136, 141}. При нагревании он не деполимеризуется до соответствующего диметилдитиана^{136, 141}.

Беннет¹¹⁴ получил полиэтиленсульфид при взаимодействии 2-оксипропилмеркаптана с 50% H_2SO_4 при температуре кипения, причем были синтезированы две различные модификации А и В, нерастворимые в обычных растворителях, но растворяющиеся в расплавленной камфоре. Модификация А плавилась при 193—197°, ее молекулярный вес, определенный криоскопически в камфоре, составлял 1400—1700. Модификация В плавилась примерно при 177—180° и имела $M=1720$. При нагревании модификации А образовывалось желтое масло с неприятным запахом, в то время как при нагревании В 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°¹⁴².

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 массы¹⁴³. Полимеризация ускоряется^{3, 77, 143} 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 замечено²⁸, что реакция этиленсульфида с эквимольными 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.³² 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°¹⁹. 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 NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ и первичных аминов был получен полимер с т. пл. 180°³⁶. Молекулярный вес, определенный криоскопически в камфоре, равен приблизительно 1000. Продукт не растворялся в хлороформе, эфире, диоксане, бензоле, сероуглероде, что, очевидно, обусловлено кристалличностью полимера. Наличие кристалличности было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Была описана полимеризация этиленсульфида в тетрагидрофуране при -50° ¹⁴⁴. 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 полимеризации⁷⁷. При их хранении в течение 6 месяцев не было замечено никаких изменений. После добавления конц. H_2SO_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 полимеризации⁷⁷.

Полипропиленсульфид был получен при нагревании мономера с каталитическими 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 TiCl_4 и AlCl_3 , образуют низкомолекулярный полипропиленсульфид; анионные катализаторы NaNH_2 , KOH и Na дают высокомолекулярные продукты при комнатной температуре³⁶. Другие анионные катализаторы, такие, как $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или бутиллитий, не иницируют полимеризацию пропиленсульфида. Полипропиленсульфид и полибутиленсульфид растворимы в хлороформе, CH_2Cl_2 , CCl_4 , диоксане, тетрагидрофуране, бензоле и нерастворимы в эфире, ацетоне, спиртах, циклогексане и воде. Молекулярные веса определялись вискозиметрически. Наибольшая вязкость $[\eta]=2,65$ наблюдалась у по-

лимера, полученного при иницировании 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 000¹⁴⁵. 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 CdCl_2 , NH_4Cl и K_2S пропиленсульфид полимеризуется с образованием высокомолекулярных продуктов¹⁴⁶. В то время как цинковые катализаторы приводят к образованию аморфного, главным образом атактического полипропиленсульфида, кадмиевые соли образуют кристаллический полимер, который, по-видимому, является изотактическим и имеет т. пл. $40\text{--}41^\circ$ ¹⁴⁷. Температура стеклования полимера $-52,5^\circ$.

Сополимеры пропиленсульфида, содержащие $\sim 25\text{--}30\%$ этиленсульфида и $\sim 5\%$ ненасыщенного тирана, представляют собой тягучую белую резину, вулканизирующуюся серой в присутствии обычных ускорителей вулканизации и наполнителей. Образующийся полисульфидный каучук обладает хорошими технологическими свойствами¹⁴⁷.

Полимеризация 3-хлорпропиленсульфида в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 была описана Фурукава с сотр.^{148, 149}. При комнатной температуре образуется бесцветный мягкий каучук, растворимый в хлороформе. Конверсия составляла 63%. Полимеризация с H_2SO_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.¹⁵⁰ был получен полимер циклогексенсульфида. Он был растворим в бензоле, нерастворим в эфире и разлагался при $165\text{--}170^\circ$.

При обработке циклогексенсульфида гидразином, гидроксиламином, *о*-аминофенолом, серной кислотой, щелочью или аммиаком образовывались полимерные продукты. Полимер, плавящийся при 71° , был получен при использовании в качестве катализатора триэтилалюминия¹⁵¹.

1-Октенсульфид полимеризуется лишь в незначительной степени при нагревании даже до 140° , но начинает полимеризоваться с большой скоростью в присутствии анионных катализаторов, например, литийалюминийгидрида¹⁵².

Стиролсульфид при комнатной температуре полимеризуется крайне медленно, но при введении каталитических количеств триалкилалюминия или меркаптидов тяжелых металлов полимеризация резко ускоряется. Полимер размягчается при $50\text{--}120^\circ$, растворяется в органических растворителях и имеет некристаллическую структуру; быстро разлагается при 200° , одним из продуктов разложения является 2,5-дифенилдитиан. Окисление перекисью водорода приводит к образованию соответствующих полисульфонов¹⁵³.

Полимеризация стиролсульфида в присутствии основных или щелочных катализаторов дает твердые или вязкие продукты с молекулярным весом от 1000 до 2000¹⁵⁴.

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

Высокофторированные тираны могут полимеризоваться по радикальному механизму. При облучении или в присутствии органических перекисей тетрафторэтиленсульфид полимеризуется с образованием твердого политиозфира, плавящегося при 174—176°. Монохлортрифторэтиленсульфид в тех же условиях дает только маслообразные полимеры. Радикальной полимеризацией были получены также сополимеры фторированных тиранов с другими виниловыми мономерами¹⁵⁶.

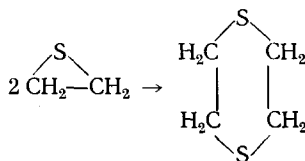
Сополимеры алкиленсульфидов и алкиленоксидов описаны в патентной литературе^{157, 158}. Сополимеризацию проводили в автоклаве в присутствии гидроокисей щелочных металлов при 25—175°. Образующиеся масла обладали высокой стабильностью к окислению, и поэтому они могут быть рекомендованы в качестве присадок 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 бора¹⁵⁹. Однако недостатком этой сополимеризации является необходимость использования большого количества катализатора и малый выход сополимера.

Попытки получить сополимеры пропиленсульфида с β-пропиолактоном оказались безуспешными¹⁶⁰.

Б. Димеризация

Если смесь паров этиленсульфида и сероводорода пропускать над Al_2O_3 при 220°, образуется дитиан с 94 %-ным выходом¹⁶¹:



Дитиан также образуется при термическом разложении полиэтиленсульфида, и особенно при нагревании полимера в феноле при 160—180°^{101, 135, 136}. Обработывая стиролсульфид диметилсульфатом при 0—20°, получают приблизительно 15% 2,5-дифенилдитиана¹⁵³. При нагревании пропиленсульфида в присутствии толуолсульфокислоты получают 2,5-диметилдитиан¹⁶². Аналогично, при кипячении додецен-1-сульфида с роданистым калием образуется 2,5-дидецилдитиан¹⁷.

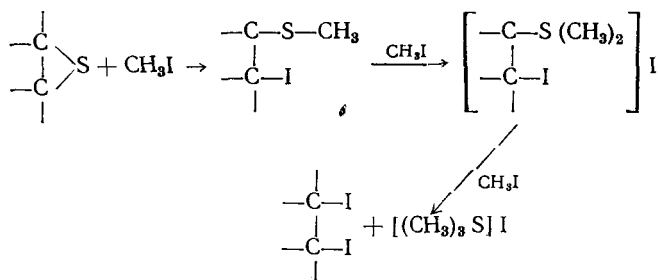
В. Аддукты с солями тяжелых металлов

Соли тяжелых металлов ($AgNO_3$, $HgCl_2$, $PtCl_4$, K_2PtCl_6 и $AuCl_3$) с этиленсульфидом, пропиленсульфидом и 1-бутиленсульфидом образуют твердые аддукты, которые не растворяются в воде, спирте и эфире^{3, 77}. Желтый аддукт этиленсульфида и серебра имеет приблизительный состав $Ag(C_2H_4S)_3$. При хранении он медленно разлагается, выделяя свободный этиленсульфид¹⁴³.

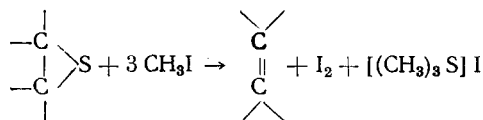
Г. Реакция с иодистым метилом

Циклогексенсульфид, хлорпропиленсульфид и пропиленсульфид реагируют с избытком иодистого метила, давая иодистый триметилсульфоний⁷, т. е. две связи C—S тиранового цикла разрываются, вероятно,

через промежуточное образование метилсульфида:



Однако 1,2-диiodид выделить не удалось¹⁶³. Точно так же не удалось получить диiodид 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 сульфония¹⁶⁴. Сульфониевые соли с открытой цепью выделены при реакции бутиленсульфида и циклогексенсульфида с бромистым метилом¹⁶⁵.

Делепин с сотр.^{3,77} сообщали, что иодистый метил с этиленсульфидом образует кристаллическую соль состава $\text{C}_2\text{H}_4\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{I}$, в то время как с пропилен- и бутиленсульфидом получаются нестабильные соли.

Для получения иодистого триметилсульфония необходимо брать малое количество тирана и большой избыток CH_3I ⁷. Алкоксипропиленсульфид также требует большого избытка иодистого метила; если применить 30-кратный избыток, получается иодистый триметилсульфоний с 65—70% -ным выходом¹⁶³.

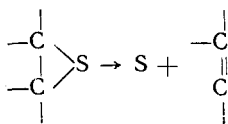
Так как иодистый метил разрывает только одну связь C—S триметилсульфидов (тиэтанов), а с тетра- и пентаметилсульфидами раскрытия кольца не происходит, реакция с иодистым метилом и последующее выделение и идентификация полученной сульфониевой соли представляет собой удобный путь определения величины серосодержащих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

Недавно наблюдали образование циклической сульфониевой соли при взаимодействии циклооктенсульфида и триметилоксоний-2,4,6-тринитробензолсульфоокислоты, но в случае циклогексенсульфида и 2-бутиленсульфида такая соль не образовывалась¹⁶⁶.

Д. Обессеривание до олефинов

1. Путем термического разложения

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

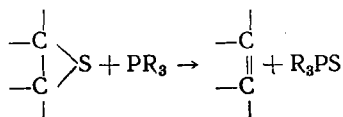


Это справедливо, особенно, если тиран замещен более, чем одним ароматическим ядром. Электроакцепторные группы, такие, как $C=O$, $COOR$ и Cl также способствуют отщеплению серы. Стиролсульфид может быть перегнан в вакууме без разложения¹⁶⁷, тогда как попытки получить при комнатной температуре стильбенсульфид или этилфенилтиоглицидат привели к образованию стильбена или этилового эфира коричной кислоты и серы.⁶ Следовательно, тираны с двумя или более арильными группами можно выделить и очистить только кристаллизацией. В небольшом количестве образование олефина наблюдали также при интенсивном нагревании 1-октенсульфида¹⁵² и циклогексенсульфида¹⁵⁰.

Термическое разложение полиарилтиранов до олефинов протекает настолько легко, что эта реакция рассматривается как один из лучших методов приготовления некоторых арилолефинов^{2, 87}. Эта реакция ускоряется прибавлением медной бронзы и гладко протекает при температуре ниже 100° ^{88, 89, 166}.

2. Путем взаимодействия с фосфорорганическими соединениями

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

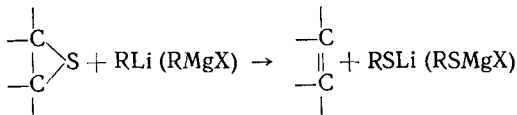


Применяли следующие соединения фосфора: трифенилфосфин^{7, 168, 169}, триэтилфосфин⁷, триэтилфосфит^{7, 41, 163, 168, 170, 171} и трибутилфосфин¹⁶⁹. С третичными фосфинами реакция протекает быстро при комнатной температуре; осторожное нагревание рекомендуется при использовании фосфитов. Выход олефинов и фосфинсульфидов лежит в пределах 85—99%.

Реакция стереоспецифична^{41, 169}. Исследована кинетика реакции¹⁶⁹; это реакция первого порядка по каждому из реагирующих веществ.

3. При взаимодействии с металлоорганическими соединениями

При взаимодействии алифатических тиранов с металлоорганическими соединениями, особенно литий- и магнийорганическими соединениями^{41, 163, 172} 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 методами¹⁷²; общий выход ~60%. С соединениями Гриньяра реакция протекает более сложно¹⁷².

Японские авторы³¹ сообщают, что β -фенилметилмеркаптан образуется при взаимодействии этиленсульфида с фенилмагниибромидом.

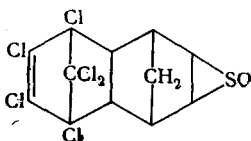
4. С помощью других реагентов

Стереоспецифическое обессеривание 2-бутиленсульфида наблюдалось при обработке иодистым метилом в кипящем ацетоне^{164, 165} или каталитическими количествами иода в бензоле¹⁷³. Некоторые тираны можно десульфуривать количественно при обработке литийалюминийгидридом^{174, 175} или бутилатом калия¹⁷⁶. Реакция арилтиранов с водородом в момент выделения ($\text{Zn} - \text{CH}_3\text{COOH}$) 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 происходит раскрытие цикла⁷. Образуются сульфокислоты и серная кислота⁷. При окислении этиленсульфида азотной кислотой¹⁴³ были выделены карбоксисульфокислоты $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{COOH}$ и $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$. Окисление KMnO_4 также дает серную кислоту³. Перекись водорода энергично реагирует с этиленсульфидом^{7, 177}; 2-оксипропансульфокислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ получена из пропиленсульфида¹⁷⁸. Окисление этиленсульфида гидроперекисью или перекисью бензоила дает нерастворимые полимеры, вероятно, полиэтиленсульфоны¹⁷⁷.

В отдельных случаях удалось провести окисление без раскрытия тиранового цикла. Так, окислением соответствующего тирана гидроперекисью ацетила⁷⁹ был получен сульфоксид (см.¹):

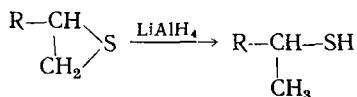


Недавно было показано, что дибензоилстильбен может быть окислен до сульфоксида или сульфона, соответственно, в зависимости от количества используемой перекиси водорода¹⁷⁹. Двуокись тирана можно синтезировать и другими способами. Например, тетрафенилэтиленсульфон был получен при взаимодействии дифенилдиазометана с сернистым ангидридом. Стабильные сульфоны аналогичной реакцией с моноарилдиазометанами¹ не могут быть получены. Мономерный этиленсульфон был выделен при взаимодействии диазометана с SO_2 ¹⁷⁷ или с сульфеном¹⁸⁰. 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 ангидрида¹⁸¹.

Ж. Восстановление

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

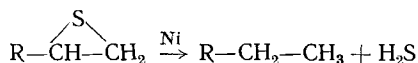


Выход меркаптанов составляет 72% для пропиленсульфида¹⁷², 73% для 1-гексенсульфида¹⁷², 20% — для 1-октенсульфида¹⁵² и 75–85% для

ряда 3-алкоксипропиленсульфидов¹⁸². Также было исследовано восстановление циклогексенсульфида^{172, 183} и углеводных тиранов¹⁸⁴ LiAlH_4 . Побочными продуктами восстановления являются твердые полимеры и жидкости, содержащие серу, но не сероводород¹⁵². Было показано, что при использовании литийалюминийдейтерида восстановление 2-бутиленсульфида сопровождается инверсией конфигурации⁴⁹.

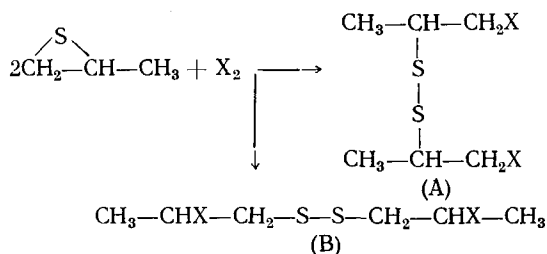
Относительно устойчивы к восстановлению LiAlH_4 стероидные тираны и некоторые эфиры высших тиранкарбоновых кислот. Такие эфиры можно восстановить в соответствующие спирты, не затрагивая тирановую группировку^{175, 185}. При высокой температуре протекает обессеривание с образованием олефинов^{123, 174, 175}.

Восстановительное обессеривание протекает в присутствии никеля Ренея в этаноле^{106, 184, 185}:



3. Реакция с галогенами

Бром реагирует с этиленсульфидом, образуя вязкое, окрашенное вещество³. Взаимодействие хлора (в CCl_4) с циклогексенсульфидом дает 1,2-дихлорциклогексан наряду с большим количеством полимера⁷. Если раствор хлора или брома (молярное отношение 1:2) медленно прибавлять к неводному раствору пропиленсульфида, получается бис-(галоид-пропил)-дисульфид (A)^{178, 186}, который, как было показано позднее, имеет линейную структуру (B)¹⁸⁷, что свидетельствует об «аномальном» раскрытии цикла галогенами:

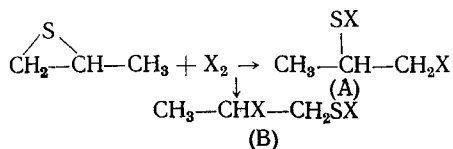


где $\text{X}=\text{Cl}$ или Br .

В последних статьях Стьюарта предполагается «аномальное» раскрытие цикла при взаимодействии 3-хлорпропиленсульфида с хлором и бромом¹⁰⁶ и стиролсульфида с бромом¹⁸⁸.

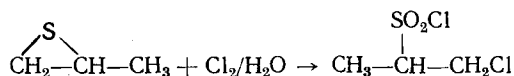
Реакция с галогенами протекает количественно и быстро, так что тираны можно титровать раствором брома в хлороформе или четыреххлористом углеводе. Обработка 2-бутиленсульфида раствором иода при комнатной температуре дает диоддисульфид, который при действии избытка иода при нагревании разлагается с отщеплением серы¹⁷³.

Если пропиленсульфид прибавлять к раствору хлора или брома при молярном отношении 1:1, образуются β -галогенсульфенгалогениды¹⁷⁸:

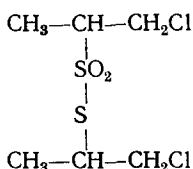


Первоначально образующимся продуктам приписывалась структура (А) ¹⁷⁸; позднее было доказано, что в действительности имеет место структура (В) ¹⁸⁷. Выход ~45%; вместо хлора можно применить хлористый сульфурил.

Взаимодействие водного раствора хлора с пропиленсульфидом дает β-хлорсульфонилхлорид ¹⁸⁹:



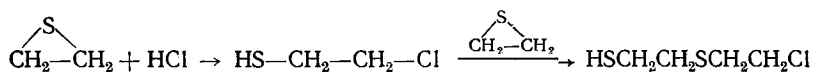
Это же соединение образуется при обработке сульфенхлорида водным раствором хлора или при взаимодействии хлора в уксусной кислоте с бис-(β-хлоралкил)дисульфидом ¹⁷⁸. При добавлении ограниченного количества хлора к раствору пропиленсульфида в уксусной кислоте был выделен продукт, анализ которого предполагает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



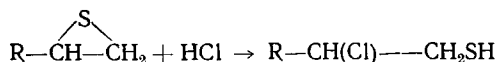
«Аномальное» раскрытие цикла происходит при реакции хлора в водной уксусной кислоте со стиролсульфидом ¹⁸⁸ и 3-хлорпропиленсульфидом ¹⁰⁶.

И. Реакция с галоидводородами

Разбавленная соляная кислота вызывает быструю полимеризацию тиранов ^{3, 188}. 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 β-хлорэтилмеркаптан ³⁴; взаимодействие с бромистым водородом дает β-бромэтилмеркаптан ¹⁴³. 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 ⁷. На примере пропиленсульфида и хлорпропиленсульфида было показано, что присоединение хлористого водорода к несимметричным тиранам сопровождается раскрытием цикла у вторичного атома углерода ^{9, 10}:

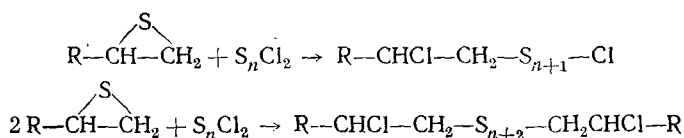


Такой же «аномальный» механизм предполагается для присоединения хлористого водорода к стиролсульфиду ¹⁸⁸. Изомерные 1-хлор-2-тиолы не были обнаружены. В противоположность этому, продукт «нормального» присоединения всегда присутствует при «аномальном» раскрытии цикла этиленоксидов. Поэтому авторы предполагают,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

цикла протекает через образование промежуточного этиленсульфоницевого иона, что соответствует электрофильному действию галоидоводородов¹⁰. Недавно¹⁹⁰ было приведено еще одно доказательство «аномального» присоединения хлористого водорода к пропиленсульфиду.

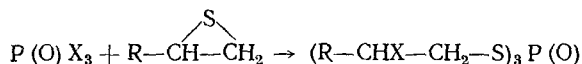
К. Реакции с галоидными соединениями серы и фосфора

Присоединение двуххлористой и хлористой серы к тиранам подчиняется тому же механизму, что и присоединение галогенов¹⁹¹. При молярном соотношении галогенидов серы к тирану 1:2 образуются димерные продукты; мономерные политиохлориды выделены при отношении 1:1.



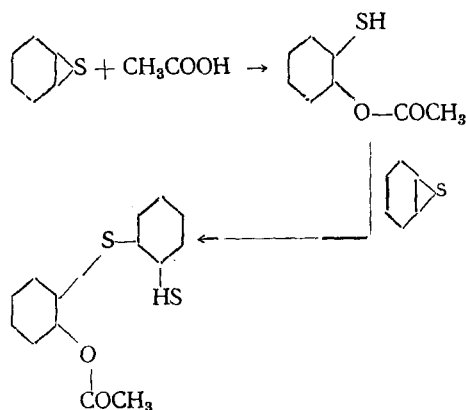
Раскрытие цикла и в этом случае является «аномальным». При проведении реакции в четыреххлористом углероде выход составляет 40—85%. Хлористый сульфурил реагирует с тиранами аналогично хлору (см. часть IV, 3); при этом выделяется сернистый ангидрид¹⁸⁷.

Галогениды фосфора реагируют с тиранами, образуя β-галоидотиоловые эфиры¹⁹², однако доказательства структуры продуктов не приводятся:



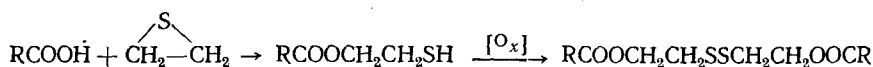
Л. Реакция с карбоновыми кислотами

Уксусная кислота вызывает медленную полимеризацию этиленсульфида, в то время как пропиленсульфид и 1-бутиленсульфид в этих условиях не изменяются^{3, 77}. При кипячении с избытком ледяной уксусной кислоты циклогексенсульфид образует 26% мономерного и 48% димерного ацетоксимеркаптана⁴⁰:



Обработка тиранов избытком иода в ледяной уксусной кислоте приводит к количественному образованию ацетоксидисульфида, так что эта реакция может быть использована для иодометрического определения тиранов¹⁰⁷.

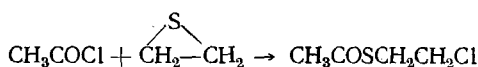
Реакция жирных кислот с раствором этиленсульфида в бензоле при 100° дает β-меркаптоэтиловые сложные эфиры, легко окисляющиеся в соответствующие дисульфиды:



Последние продукты, добавленные к смазочным маслам в количестве 5—10%, повышают их стабильность и понижают способность к истиранию¹⁹³.

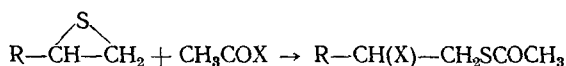
М. Реакция с галоидангидридами карбоновых кислот и хлорметилowymi эфирами

При комнатной температуре хлористый ацетил и этиленсульфид дают β-хлорэтилтиоацетат с выходом 75%¹⁹⁴:



Эта реакция также дает высокие выходы с пропиленсульфидом, хлорпропиленсульфидом, циклогексенсульфидом⁷ и стиролсульфидом¹⁸⁸.

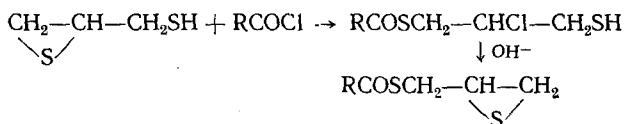
В случае несимметричных тиранов раскрытие цикла происходит у вторичного атома углерода^{9, 10, 195}:



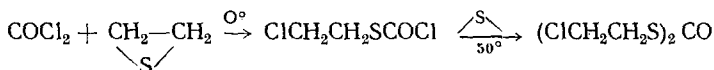
где $\text{R} = \text{CH}_3$, ClCH_2 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br .

Бромистый ацетил^{9, 33, 195}, иодистый ацетил^{195, 196}, хлорангидрид хлоруксусной кислоты^{34, 104, 195}, бромангидриды хлоруксусной³⁴, пропионовой^{33, 195}, масляной^{33, 195} и бензойной^{33, 195} кислот и хлористый бензоил⁷ 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^{108, 197}:



Фосген реагирует с этиленсульфидом в две стадии¹⁹⁸. Третичные амины действуют как катализаторы



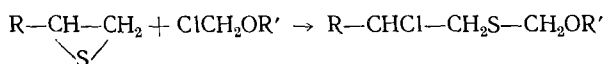
В случае пропиленсульфида присоединение фосгена протекает «аномально»¹⁹⁹.

Аналогично реагируют эфиры хлоругольной кислоты¹⁹⁹.

Фтористый бензоил, хлористый пикрил, хлористый динитробензоил, хлористый трифенилметил, *p*-толуолсульфохлорид и *p*-толуолсульфогторид реагируют с пропиленсульфидом или циклогексенсульфидом по другому механизму, образуя полимерные продукты⁷.

Реакционная способность атома хлора в α-хлоралкиловых эфирах обычно очень высокая. Поэтому реакции этих соединений с тиранами приводят к образованию β-хлоралкилсульфидов. Как уже отмечалось,

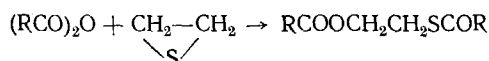
раскрытие цикла у пропиленсульфида «аномальное»²⁰⁰. Катализируемая сулемой реакция протекает при комнатной температуре:



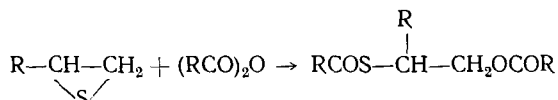
Выход составляет 23—78%²⁰⁰.

Н. Реакция с ангидридами карбоновых кислот

Этиленсульфид реагирует с ангидридами карбоновых кислот, давая диэфиры β-меркаптоэтанола¹⁹⁴:

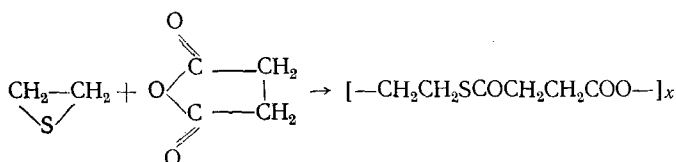


Реакция катализируется пиридином¹⁹⁴ и в случае несимметричных тиранов предусматривает «нормальное» раскрытие цикла у первичного атома углерода^{9, 10}:



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^{185, 201}.

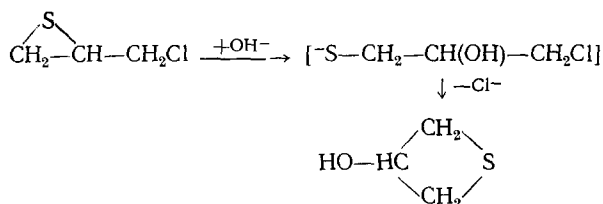
Применение ангидридов дикарбоновых кислот приводит к полимерным эфирам¹⁹⁴:



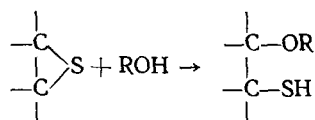
О. Реакция с гидроксилсодержащими соединениями

Вода. При комнатной температуре никакой реакции с тиранами не наблюдается. Только в одном опыте было показано незначительное раскрытие цикла⁷. При 100° пропиленсульфид реагирует с водой, образуя различные неидентифицированные продукты⁷. Кинетическое изучение гидролиза стиролсульфида, катализируемого серной кислотой, не дало убедительных данных о порядке реакции²⁰².

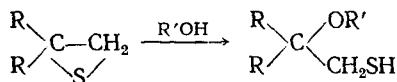
Щелочной гидролиз 3-хлорпропиленсульфида дает 3-окситиэтан¹⁰⁸:



Спирты. Пропиленсульфид реагирует с этанолом при 100°, образуя различные неидентифицированные продукты⁷. β-Алкоксимеркаптаны были получены при реакции тиранов со спиртами в присутствии каталитических количеств трехфтористого бора^{203, 204}. Реакцию проводили около 100°; с изобутиленсульфидом выход



составлял ~20—40%, если применяли первичные спирты²⁰³ и очень низкий при использовании вторичных спиртов. Пропиленсульфид или циклогексенсульфид образуют очень небольшие количества алкоксимеркаптанов даже с первичными спиртами²⁰³. Использование избыточных количеств тирана приводит к образованию высококипящих продуктов²⁰³. Алкоксигруппа присоединяется «аномальным» способом к вторичному или третичному углеродному атому несимметричных тиранов^{203, 204}.

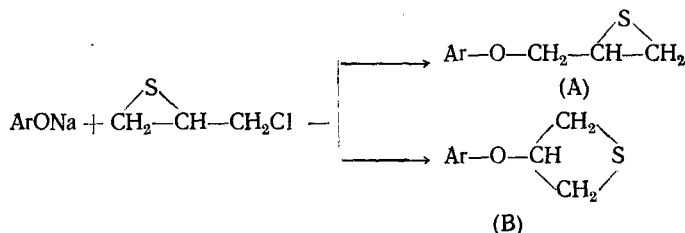


Аналогично реагирует с этанолом стиролсульфид в присутствии серной кислоты²⁰².

Реакция тиранкарбоновых кислот с бутилатом калия приводит к обессериванию и образованию ненасыщенных кислот¹⁷⁶.

Фенолы. Этиленсульфид реагирует с фенолом, образуя β-феноксипропилмеркаптан³¹.

Феноляты щелочных металлов реагируют с 3-хлорпропиленсульфидом двумя путями: наряду с полимерными продуктами образуются арилтиоглицидиловые эфиры (А) и 3-арилоксипропаны (В)¹⁰⁷:

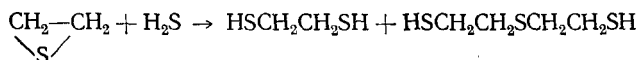


В протонных растворителях, таких как вода или спирт, предпочтительнее образование (А), в то время как образование (В) предпочтительнее в полярных апротонных растворителях, таких как диглим, диметилсульфоксид или метилэтилкетон.

Образование В свидетельствует об атаке фенолят-ионом вторичного атома углерода, что является примером редко наблюдаемого «аномального» нуклеофильного расщепления тиранового цикла. Образование А можно объяснить или «нормальным» раскрытием цикла или прямым обменом хлора. Первое объяснение подразумевает, что в этой реакции тирановый 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% тритиодигликоля³⁴:

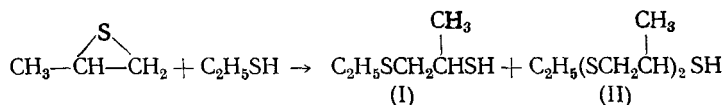


Соответствующие 1,2-дитиолы также образуются при взаимодействии гидросульфида калия с циклогексенсульфидом, пропиленсульфидом⁷ и 1-октенсульфидом¹⁵². Выход несколько ниже, чем при реакции с сероводородом. Хлорпропиленсульфид в этих условиях образует небольшие количества тритиоглицерина⁷.

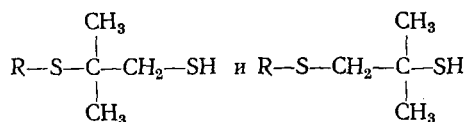
Меркаптаны. В отсутствие катализаторов тираны реагируют с меркаптанами довольно медленно. При нагревании циклогексенсульфида с этилмеркаптаном в течение 6 часов при 120° почти все исходное вещество осталось неизменным ^{7*}.

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 2:1²⁰⁵.



Присоединение меркаптанов к тиранам ускоряется в присутствии катализаторов²⁰³. 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 эфи-
рата трехфтористого бора преобладает третичный меркаптан («нормаль-
ное» раскрытие цикла)²⁰³. Ни в одном случае изомеры не были выделе-
ны; третичные меркаптаны идентифицированы амперометрическим ти-
трованием смеси.

В присутствии этилата натрия циклогексенсульфид и меркаптаны образуют продукты присоединения 1 : 1 с выходом 30—40%^{203, 206}.

Стиролсульфид реагирует с *n*-бутилмеркаптаном в присутствии трехфтористого бора, давая 33% продукта присоединения 1:1 неидентифицированной структуры¹⁸⁸. Также образуются продукты присоединения 2:1, 3:1 и высшие продукты. Алкоксимеркаптаны, например β-этокси-

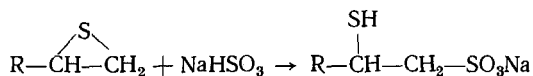
* Меркаптаны или H_2S применяют для стабилизации этиленсульфида при хранении, предотвращая его полимеризацию.

этилмеркаптан, реагируют с этиленсульфидом аналогичным образом^{203, 207}. Прибавление различных оксимеркаптанов и дитиолов к пропиленсульфиду в присутствии каталитических 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 количествах²⁰⁸.

Использование молярных количеств щелочи или реакции тиранов с меркаптидами щелочных металлов приводят к таким же результатам, как и использование каталитических количеств щелочи. Реакция циклогексенсульфида с этилмеркаптитом 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.-бутилмеркаптитом натрия⁷.

Этиленсульфид и метилмеркаптит натрия (50%-ный избыток) дают 40%-ный выход 1:1 продукта; аналогично протекает реакция с амилмеркаптитом натрия³⁴.

Бисульфиты. При реакции тиранов с водными растворами бисульфита натрия при 50—100° с хорошими выходами образуются соли β-меркаптосульфокислот²⁰⁹.

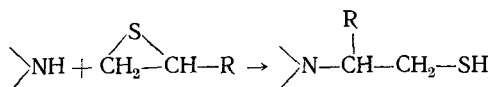


Тиофосфаты. Диалкилдитиофосфаты, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$, присоединяют этиленсульфид при 70—80° в отсутствие катализаторов; реакция, очевидно, останавливается на стадии 1:1 аддукта $(\text{RO}_2)\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$. В присутствии NaOH образуются высшие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

Р. Реакция с аминосоединениями

Аммиак. Водный раствор аммиака вызывает быструю полимеризацию этиленсульфида³, в то время как пропиленсульфид и бутиленсульфид полимеризуются медленно⁷⁷. Реакция безводного аммиака с тиранами не изучалась.

Первичные и вторичные амины реагируют с этиленсульфидом или пропиленсульфидом при 100—200° в отсутствие катализатора, давая β-меркаптоалкиламины²¹²:



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

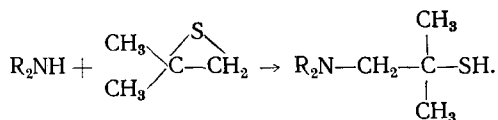
Обычно первичные амины дают только мономеркаптаны, $\text{RNHCH}_2-\text{CH}_2\text{SH}$; если тираны используются в большом избытке и в случае сильно основных аминов, образуются также димеркаптаны $\text{RN}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH})_2$. Пиперидин при реакции с 1 молем этиленсульфида образует 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 этаноле⁷. Интересно отметить, что реакция не происходит при нагревании двух компонентов до 100° в отсутствие растворителя. Фурукава с сотр.³¹ сообщали об образовании β-анилиноэтилмеркаптана из анилина и этиленсульфида.

При изучении реакции эквимольных количеств вторичных и первичных аминов с тиранами при 100° было установлено³⁵, что скорость реакции падает с увеличением стерических препятствий. Так, дициклогексиламины в этих условиях не образует аддукта. В отличие от данных Репе с сотр.²¹² 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 Вуда²¹³, которые из диэтиллитийамина и этиленсульфида получили β-диэтиламиноэтилмеркаптан, и Браза²⁸, изучавшего эту реакцию в отсутствие щелочи. Выход β-аминомеркаптана составляет 50—80%.

Браз²⁸ 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.

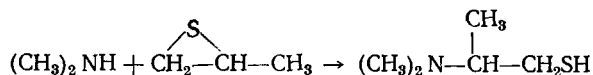
Аналогичные результаты получены Рачинским, Славачевской и Иоффе²¹⁴.

В работах Юрьева и Дятловитской²¹⁵ сообщается о получении β-меркаптоэтиламина из первичных аминсоединений и этиленсульфида и их превращении в гетероциклические соединения, содержащие серу и азот. Меркаптоэтирование имеет место при температуре ~100° в отсутствие катализаторов; выход составляет ~60—70%.

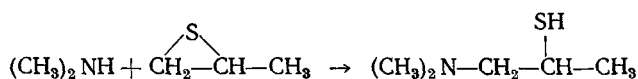
Детальное изучение меркаптоэтирования алифатических аминов было проведено в 1962 г.²¹⁶ Бензольный раствор этиленсульфида медленно прибавлялся к кипящему бензольному раствору амина. Амины — особенно первичные — использовались в избытке. Сильно полярные амины имеют тенденцию к теломеризации; прибавление этанола может подавить эту побочную реакцию. Таким путем получают меркаптоэтилпроизводные с выходом 40—70%. Были исследованы два вторичных и 27 первичных аминов²¹⁶.

Используя эфирный раствор при комнатной температуре, получили β -диметиламиноэтилмеркаптан³³ из диметиламина и этиленсульфида с выходом 70% и 2-диметиламинопропантиол-1 из диметиламина и пропиленсульфида с выходом 69%³⁷.

Таким образом, амины, по-видимому, присоединяются к несимметричным тиранам с «аномальным» раскрытием цикла, как предполагалось ранее²¹²:



Отличные результаты были получены²¹⁷ при повторении работы Хансена³³. 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:



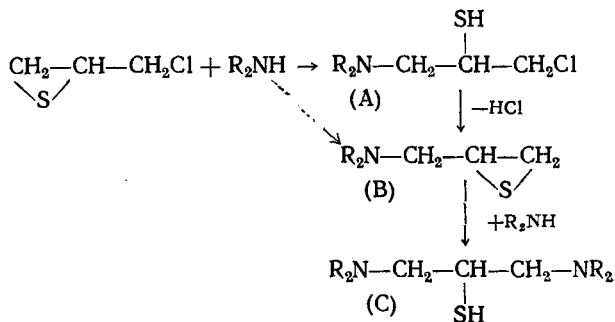
Аналогичная структура доказана с помощью ЯМР для продукта реакции изобутиленсульфида и пиперидина²¹⁷.

При реакции метокси- и этоксипропиленсульфида со 100%-ным избытком пиперидина или морфолина в кипящем бензоле были получены¹⁸² с выходом 80—92% аминомеркаптаны, тогда как при взаимодействии алкоксипропиленсульфида 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 тирана. Авторы предполагают «нормальное» раскрытие цикла без доказательства структуры.

Реакция стиролсульфида с пиперидином и морфолином приводит к образованию продуктов, не содержащих серу¹⁶⁷. Однако в растворителях стиролсульфид может присоединиться ко вторичным аминам (диметиламин, пиперидин, морфолин) путем «нормального» раскрытия цикла¹⁸⁸. Структура продуктов доказана превращением в β -фенилэтиламин. На присоединение не влияет основность или кислотность катализаторов, оказывают влияние только стерические затруднения, вызываемые заместителями у атома азота. Выход 60%¹⁸⁸.

Особое внимание должно быть уделено опубликованным недавно результатам по реакции 3-хлорпропиленсульфида со вторичными аминами¹⁰⁶. Если амины берутся в избытке, можно ожидать получения трех продуктов:



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

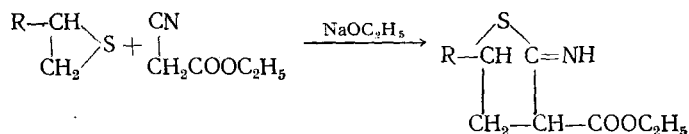
При реакции хлорпропиленсульфида с первичными аминами¹⁰⁶ образуются только полимерные вещества.

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. β-Меркаптоэтилирование цианамида²¹⁸, гуанидилмочевины²¹⁹ и дигуанида²²⁰ описано в патентах.

С. Реакция с CN-кислотными соединениями

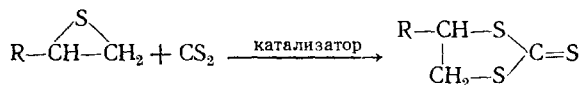
Малоновый и ацетоуксусный эфиры не реагируют с простыми тиранами в присутствии этилата натрия²²¹. Из этилового эфира циануксусной кислоты в присутствии NaOC_2H_5 получен этиловый эфир этил-2-иминотиофан-3-карбоновой кислоты:



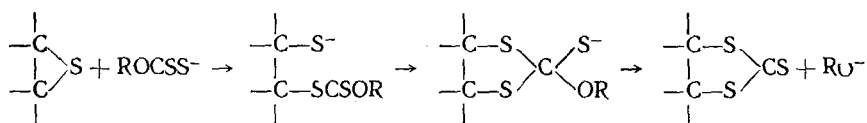
В случае этиленсульфида выход низкий (23%) ввиду значительной полимеризации; из пропиленсульфида и изобутиленсульфида, которые полимеризуются труднее, иминоэфиры получены с выходами 30 и 60%²²¹. Соответствующие иминоэфиры были также получены из стиролсульфида¹⁶⁷.

Т. Реакция с сероуглеродом

В американском патенте описывается образование циклических три-тиокарбонатов из тиранов и сероуглерода при 200° под давлением в присутствии четвертичных солей²²². Реакция одновременно была описана русскими авторами²²³, 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 тиранов с сероуглеродом в присутствии гидроокисей щелочных металлов в спиртовом растворе включает присоединение образовавшегося ксантогенат-иона с последующим отщеплением алкогولات-иона ^{6, 176, 184, 224}.



V. ПРИМЕНЕНИЕ

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

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

Прямое применение тиранов

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

В сочетании с катализатором полимеризации тиранов (например аминами) бис-тираны являются вулканизаторами для натурального и синтетического каучука при низких температурах ²³⁴. Предполагают, что концевые SH-группы полученных тирановых 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 ²³⁵. Дитиоглицидол, очевидно, действует как агент передачи цепи аналогично додецилмеркаптану.

Фторированные тираны можно использовать в качестве хладагентов или для наполнения огнетушителей ¹⁵⁶.

Обработка полимеров тиранами

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

волокна. Однако фактура ткани при такой обработке ухудшалась²³⁶. При включении значительных количеств полиэтиленсульфида усадка сырых и дубленых шкур понижается, и процент растворимых компонентов уменьшается до нуля.

Была исследована²³⁷ привитая полимеризация этилен- и пропиленсульфидов на целлюлозе. Реакция протекала при использовании целлюлозы, содержащей бензольные включения, в присутствии BF_3 , HClO_4 или пиперидина, или при использовании целлюлозы, содержащей щелочной металл.

На пленку из целлюлозы, обработанной этиленсульфидом, можно привить стирол при 65° в присутствии инициаторов радикальной полимеризации²³⁸. Стирольные боковые цепи соединяются с целлюлозой меркаптоэтильными группами.

Обработка полимеров любого типа 3-меркаптопропиленсульфидом рассмотрена в патенте²³⁹. Прививка нереакционноспособных синтетических волокон, таких, как полипропиленовые или поливинилхлоридные волокна к тиранам возможна при γ -облучении²⁴⁰.

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 этилтетрахлортиобутирата, этиленсульфидом уменьшает их коррозирующую активность²⁴¹. В литературе описаны другие присадки, представляющие собой продукты реакции диалкилдитиофосфорных кислот с тиранами²¹⁰. Продукты реакции оксикарбоновых кислот с этиленсульфидом также рекомендуются в качестве присадок к смазочным маслам²⁴².

Продукты реакции цианамида, гуанидилмочевины и дигуанида могут быть использованы как инсектициды, ускорители вулканизации, пластификаторы или для производства резины²¹⁸⁻²²⁰.

Добавление полиэтиленсульфида к смесям синтетических эластомеров описано в патенте²⁴³. Сополимеры окисей олефинов и олефинсульфидов рекомендуются в качестве добавок к смазочным маслам и консистентным смазкам¹⁵⁷.

Сополимеры этилен- и пропиленсульфидов после вулканизации представляют собой эластомеры, имеющие промышленное значение¹⁴⁷.

Полимеры фторированных тиранов применяются как упаковочные пленки, в качестве футеровочного материала и как водоотталкивающая пропитка¹⁵⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, F. Pfenniger, 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. Savige, Там же, **1952**, 4480.
9. W. Davies, W. E. Savige, Там же, **1950**, 317.
10. W. Davies, W. E. Savige, 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. Сепреев, 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. Kawanami, 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. Hewehi, 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. Langedijk, 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. Jaffeut, 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. Schonberg, 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. Urban, 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. Schonberg, V. L. Vargha, Ann., **483**, 176 (1930).
89. A. Schönberg, V. L. Vargha, 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. Searles, J. Phys. Chem., **66**, 1099 (1962).
118. H. S. Gutowsky, R. L. Ritedge, M. Tamres, S. Searles, 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. Thomason, 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. Jamboitkav, 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 (1859); **49**, 128 (1839).
135. J. M. Crafts, *Ann.*, **124**, 110 (1862); **128**, 220 (1863).
136. A. Husemann, *Ann.*, **126**, 269 (1863).
137. W. Mansfield, *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. Woodhams, *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. Backsai, *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. Dermer, W. A. Ames, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4145 (1964).
161. Ю. К. Юрьев, Л. С. Герман, *ЖОХ*, **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. Pettit, *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. Julietti, B. E. Grimwood, G. Usher, N. W. Waldron, *Там же*, **1962**, 1980.
176. J. F. McGhie, W. A. Ross, F. J. Julietti, 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, ЖОХ, **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, ЖОХ, **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, ЖОХ, **28**, 177 (1958).
196. С. З. Ивин, ЖОХ, **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, ЖОХ, **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. 819962 (1959); C. A., **54**, 15917 (1960).
211. Т. А. Мاستрюкова, В. Н. Одноралова, М. И. Кабачник, ЖОХ, **28**, 1563 (1958).
212. W. Reppe, F. Nicolai, Пат. ФРГ 631016 (1936); C. A., **30**, 6008 (1936); Ам. пат. 2105843 (1938).
213. H. Gilman, L. A. Woods, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1843 (1945).
214. Ф. Ю. Рачинский, Н. М. Славачевская, Д. В. Иоффе, ЖОХ, **28**, 2998 (1958).
215. Ю. К. Юрьев, С. В. Дятловицкая, Часть II, ЖОХ, **27**, 1787 (1957); Часть X, ЖОХ, **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. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **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. Harukawa, 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. Machinney, Ам. пат. 2962457 (1960); С. А., **55**, 6009 (1961).
235. Англ. пат. 597368 (1948); С. А., **42**, 7573 (1949).
236. T. Barr, J. B. Speakman, J. Soc. Dyers Colourists, **60**, 238 (1944).
237. G. Champetier, F. Henneguain-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. Hrubesch, 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 Баттелле,
Франкфурт на Майне,
ФРГ