

УДК 547.17 : 547.843

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭПИТИОСОЕДИНЕНИЙ\*

*А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец*

Рассмотрены известные сведения о реакциях эпитиосоединений с нуклеофильными и электрофильными реагентами, о гомолитических превращениях алкенсульфидов и превращениях, приводящих к отщеплению серы с образованием алкенов. Обсуждаются механизмы раскрытия тиiranовых циклов, приводится сравнительная характеристика реакционной способности O- и S-гетероаналогов циклопропановых соединений.

Библиография — 276 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	71
II. Реакции нуклеофильного расщепления	72
III. Реакции электрофильного расщепления	84
IV. Десульфирование	95
V. Свободно-радикальные превращения	97
VI. Заключение	99

## I. ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающий интерес к химии серусодержащих органических соединений не случаен и обусловлен в первую очередь настоятельной необходимостью утилизации больших количеств серы и ее простых соединений, запасы которых непрерывно возрастают в результате интенсификации металлодобывающей промышленности. В этом аспекте химия тиiranов представляет неограниченные возможности. Достаточно отметить, что разработанные в последние годы методы синтеза эпитиосоединений основаны на использовании хлоридов серы, сероуглерода, серокиси углерода, сульфидов металлов и других простых соединений серы<sup>1</sup>.

В отличие от оксиранов, химия которых тесно связана с крупнотоннажным производством разнообразных веществ и материалов, тиiranы не нашли еще широкого применения. Перспективы практического использования эпитиосоединений наметились только в последнем десятилетии. Особую значимость с этой точки зрения приобретают в первую очередь полимерные превращения тиiranов, ставшие самостоятельной областью исследований<sup>2-4</sup>.

Наиболее значительные успехи в синтезе высокомолекулярных соединений (ВМС) на основе тиiranов были достигнуты после открытия высокой инициирующей способности в этих процессах органических и неорганических соединений металлов подгруппы цинка. С использованием катализаторов этого типа разработаны способы стереоспецифичной полимеризации рацемических тиiranов<sup>5-8</sup>, способы получения эластомерных гомо- и сополимеров<sup>9-19</sup>, термопластичных волокнообразующих ВМС<sup>20</sup>, латексов, подобных латексам каучуков<sup>21</sup>. Полимеры, приготов-

\* Серусодержащие гетероаналоги производных циклопропана называют также эпитиолканами, алкиленсульфидами, тиiranами (см. <sup>1</sup>).

ленные этими способами, легко вулканизируются серой<sup>22</sup>, хорошо перерабатываются отливкой или прессованием<sup>23, 24</sup>; полученные изделия характеризуются устойчивостью к агрессивным средам, растворителям, свету, обладают высокими механическими свойствами. Эластомерные полиалкиленсульфиды хорошо совулканизуются с каучуками<sup>25, 26</sup>. Образующиеся совулканизаты обладают низкой набухаемостью в органических растворителях и повышенной светоустойчивостью.

Широко изучены различные методы анионной и катионной полимеризации тиiranов<sup>27-31</sup>, их сополимеризации с другими мономерами<sup>32-35</sup>, позволяющие получать ВМС с практически ценными свойствами. Показана также возможность придания водоотталкивающих свойств и повышения светоустойчивости материалов из синтетических и природных полимеров путем прививки к ним полиалкиленсульфидов. Приведенный далеко не полный перечень установленных областей использования полимеризационной способности тиiranов свидетельствует об их возможном внедрении в практику ближайшего будущего.

Значительно меньше исследована возможность непосредственного применения тиiranов. В ряду рассматриваемых соединений известны вещества с высоким немацидным действием<sup>36</sup>, инсектицидными<sup>37</sup>, бактерицидными<sup>38-40</sup>, гербицидными<sup>41</sup> свойствами. Однако их использование в практике ограничено ввиду крайне неприятного запаха. По этой же причине маловероятно применение эпитиосоединений в качестве компонентов пестицидных препаратов, несмотря на их высокое стабилизирующее действие<sup>42</sup>. Неприятный запах позволяет применять некоторые тиiranы для одоризации газов и ядовитых жидкостей<sup>43</sup>.

Более перспективным представляется использование эпитиосоединений в качестве полупродуктов синтеза антикоррозийных и противоизносных присадок смазочных и консистентных масел, поверхностноактивных веществ, флотореагентов, экстрагентов и сорбентов для гидрометаллургии и пестицидных препаратов. Успехи исследований в указанных направлениях во многом определяются уровнем знаний в области изучения реакционной способности рассматриваемых соединений.

Химия эпитиосоединений находится в состоянии становления. За последние 10 лет изучены реакции тиiranов с разнообразными соединениями электрофильного и нуклеофильного характера. Появились первые количественные и полуколичественные определения реакционной способности тиiranов. Широкое привлечение физико-химических методов для доказательства строения продуктов превращений позволили по-новому оценить особенности реакций раскрытия тиiranовых циклов. По этим причинам доступные советскому читателю последние обзоры по химии тиiranов<sup>44, 45</sup> уже не отражают современного состояния вопроса. В данной статье предпринята попытка систематизации и критической оценки известных сведений о реакционной способности эпитиоалканов.

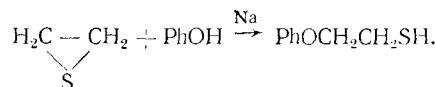
## II. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ

В процессы нуклеофильного раскрытия трехчленного цикла эпитиосоединений вовлекали спирты, фенолы, фосфиты, тиоловые и металлоорганические соединения, первичные и вторичные амины, некоторые С—Н-кислоты и гидриды металлов. Закономерности рассматриваемых превращений еще далеко не раскрыты, и при анализе полученных результатов можно говорить только о самых общих связях между свойствами исходных реагентов, природой и условиями образования продуктов реакций.

### a. Реакции с гидроксисоединениями

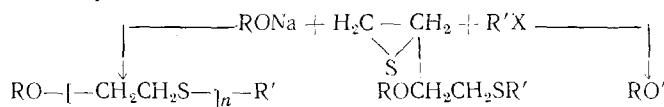
Попытки ввести воду и этанол в реакцию с пропиленсульфидом без катализаторов привели к получению сложной смеси олигомерных продуктов<sup>46</sup>. Раскрытие цикла имело место лишь в жестких условиях (100°). Энергичнее взаимодействуют этилен- и пропиленсульфиды с водой и спиртами в присутствии различных щелочных агентов<sup>47-54</sup>, образуя полимерные продукты. Особенно легко (при комнатной температуре) полимеризуется в этих условиях этиленсульфид. Для полимеризации пропиленсульфида в спиртовых растворах оснований необходимо умеренное нагревание. Мономерные продукты в реакциях тиiranов со спиртами в присутствии оснований и с алкоголятами щелочных металлов не образуются.

Фенолят натрия, по данным авторов<sup>55-57</sup>, конденсируется с этиленсульфидом, образуя 2-феноксиэтилмеркаптан:

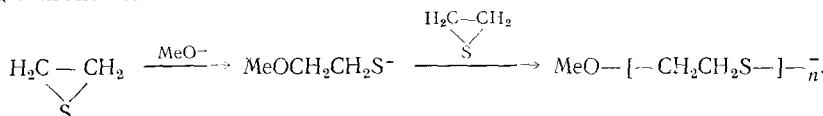


Однако в последнее время показало<sup>58</sup>, что полимерные превращения являются основными и в этом случае, а мономерные продукты образуются в крайне малых количествах.

Некоторые представления о характере процессов нуклеофильного раскрытия тиiranовых циклов гидроксисоединениями можно составить из данных по изучению конкурентных реакций в системах алкоголят (фенолят) натрия — этиленсульфид — электрофильный реагент<sup>59</sup>. Раскрытие этиленсульфидного цикла метилатом и фенолятом натрия в неполярных средах с удовлетворительной скоростью протекает лишь при 40–50° и сопровождается полимерными превращениями. В присутствии электрофильных агентов полимерные превращения подавляются. При этом, в зависимости от свойств электрофила, образуются низкомолекулярные олигомерные вещества или продукты алкилирования 2-метокси-(фенокси)-этилмеркаптана.



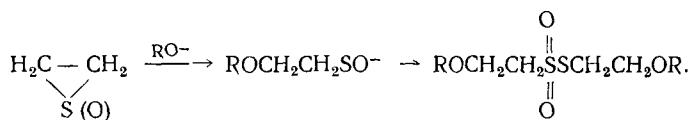
В присутствии таких сильных электрофилов, как алкилгалогениды аллильного типа, превращения в системах приводят к мономерным продуктам и полные эфиры монотиоэтиленгликоля образуются с выходом до 50%. На основе этих данных сделано предположение, что в малополярных средах электрофильные свойства этиленсульфида и алкилгалогенидов аллильного типа сопоставимы. Результаты работы<sup>59</sup> свидетельствуют о том, что полимерные превращения тиiranов в реакциях с гидроксисоединениями при щелочном катализе обусловлены образованием тиолат-анионов, более реакционноспособных по сравнению с алкоxид-анионами:



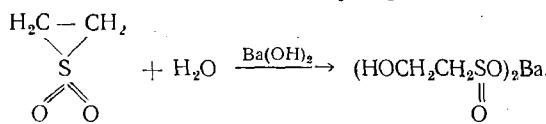
Способность гидроксилсодержащих соединений к сравнительно легкому расщеплению тиiranовых циклов используют для прививки полиэтилен- и полипропиленсульфидов к хлопку, целлюлозе, бумаге и другим

подобным материалам с целью придания им светоустойчивости, водоотталкивающей способности и т. д.<sup>60-66</sup>.

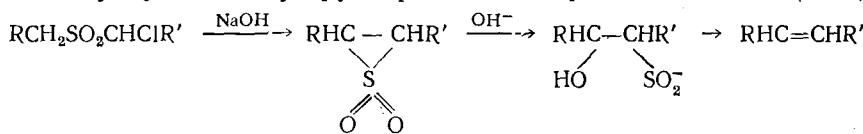
В отличие от тиранов, эписульфокиси и эписульфоны расщепляются гидроксильными соединениями до мономерных продуктов. Этилен-эписульфоксид при нагревании с водой и спиртами взаимодействует по уравнению<sup>67</sup>:



В присутствии гидроокиси бария в мягких условиях протекает гидролитическое расщепление цикла эпизтиленсульфона<sup>68</sup>:

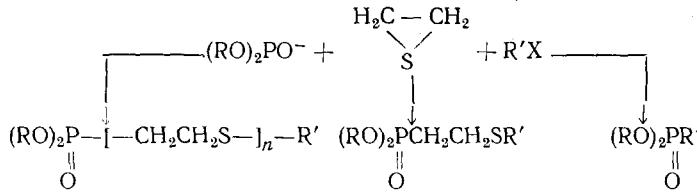


Аналогичным образом в присутствии гидроокисей натрия и калия превращаются разнообразные алкиленэписульфоны, являющиеся промежуточными продуктами перегруппировки Рамберга — Бекланда (см. <sup>1</sup>):

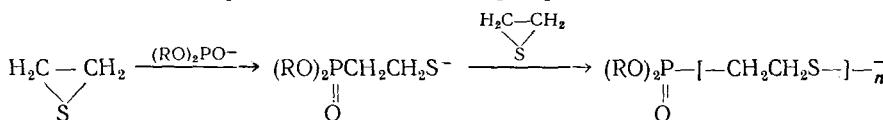


### 6. Реакции с фосфитами

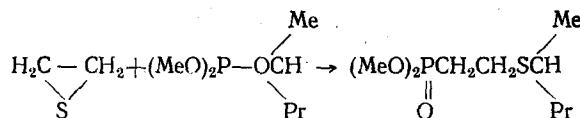
Кислотность диалкилфосфитов почти на два порядка выше, чем спиртов. Несмотря на это, реакции натрийдиалкилфосфитов с этиленсульфидом приводят только к полимерным продуктам<sup>69</sup>. Полимеризация протекает также при обработке смеси диалкилфосфита и этиленсульфида алкоголятами натрия. В присутствии алкилгалогенидов полимеризационные процессы подавляются. В системе конкурентных реакций между диалкилфосфитом, этиленсульфидом и алкилгалогенидом направление процесса определяется соотношением реакционной способности электрофилов.



В присутствии алкилгалогенидов алильного типа реакции протекают только с образованием мономерных продуктов. Таким образом, как и в реакциях с гидроксиоединениями, полимеризация этиленсульфида при взаимодействии с диалкилфосфитами в присутствии оснований является следствием более высоких нуклеофильных свойств образующихся тиолат-анионов по сравнению с диалкилфосфит-анионами.

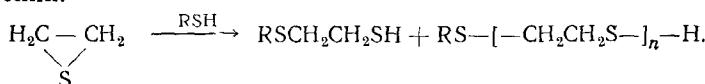


Триалкилфосфиты в сравнительно мягких условиях десульфируют эпитетиосоединения (см. ниже). Однако фосфиты с вторичными алкильными группами, по патентным данным <sup>70</sup>, вступают в реакции раскрытия тиированового цикла:



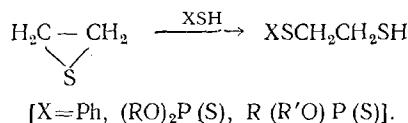
## в. 2-Меркаптоалкилирование тиоловых соединений

Расщепление тиированового цикла тиоловыми соединениями протекает даже при отсутствии катализаторов. Условия реакции определяются природой нуклеофила и элитиосоединения. По данным <sup>11</sup>, алифатические тиолы взаимодействуют с этиленсульфидом при 100—200°, образуя смеси 2-алкилтиоэтилмеркаптанов (до 50%) с продуктами олигомерных превращений.



Циклогексенсульфид в этих условиях не вступает в реакции с алифатическими тиолами<sup>46</sup>. Согласно более позднему сообщению<sup>72</sup>, конденсации этиленсульфида с тиолами при двукратном избытке последних протекают даже при 50—70°.

2-Меркаптоалкилирование облегчается с повышением кислотности тиолового соединения. Сероводород в метаноле конденсируется с этиленсульфидом при 45—60°, образуя этилендитиогликоль и олигомерные продукты<sup>73</sup>. В подобных условиях вступают в реакции тиофенол<sup>72</sup>, диалкилдитиофосфорные, тио- и дитиофосфоновые кислоты с образованием мономерных продуктов реакции<sup>74—77</sup>:

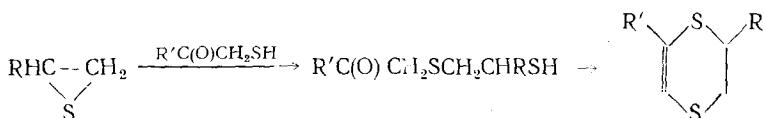


Таким образом, однозначные превращения в некатализируемом процессе имеют место лишь в реакциях тиiranов с высоконуклеофильными тиолами. Относительно мягкие условия рассматриваемых превращений позволяют прививать этиленсульфид к волокнам шерсти, волосам человека и животных<sup>78, 79</sup>. Реакции в последнем случае протекают по цистеиновым фрагментам белковых молекул.

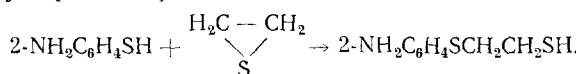
Конденсации тииранов с тиолами промотируются основаниями. С гидросульфидами натрия и калия в мягких условиях взаимодействуют пропилен-, циклогексен- и 1-октенсульфиды<sup>46, 80, 81</sup>. Эптиохлоргидрин в этой реакции, подобно эпихлоргидрину, образует полимерные продукты<sup>82</sup>. Эптиосоединение оказалось менее реакционноспособным, чем кислородный аналог. При умеренном нагревании, в присутствии метилата или этилата натрия, алифатические тиолы конденсируются с этилен-, изобутилен- и циклогексенсульфидом<sup>46, 73, 83-85</sup>. Выход продуктов мономер-каптоалкилирования при стехиометрических соотношениях реагентов не превышает 40—50% и может быть повышен до 75% при использовании двукратного избытка тиола<sup>83</sup>. Аналогичные результаты получены в реакциях пропиленсульфида<sup>86, 87</sup>,  $\omega$ -меркаптопропиленсульфида и его аце-

тильного аналога<sup>87</sup>. Количество катализатора не оказывает сильного влияния на выход продуктов реакции.

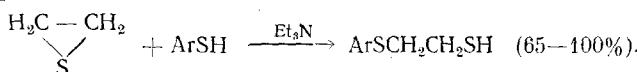
В присутствии алкоголятов щелочных металлов в реакции с тиiranами вводили первичные, вторичные и третичные алифатические тиолы. Установлено снижение выхода продуктов конденсации с увеличением стерических эффектов у меркапто-группы<sup>46</sup>. 2-Алкоксиалкантионы реагируют с тиiranами так же легко, как и другие первичные тиолы<sup>83, 85</sup>.  $\alpha$ -Меркаптокетоны при взаимодействии с тиiranами образуют продукты 2-меркаптоалкилирования, которые в условиях реакции циклизуются в производные 2,3-дегидродитиана-1,4<sup>88</sup>.



Изучены реакции 2-меркаптоалкилирования тиолов при катализе органическими основаниями. Орто-аминотиофенол гладко взаимодействует с этиленсульфидом при 20°<sup>89</sup>:



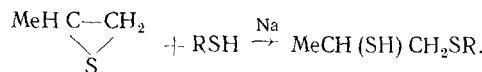
В присутствии триэтиламина с этиленсульфидом при 40—50° конденсируются тиофенол, его галоген-, метил- и метоксизамещенные гомологи<sup>90</sup>:



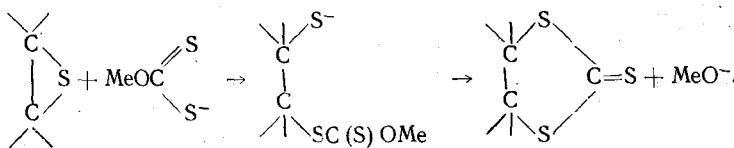
При эквимолярных соотношениях реагентов мономерные продукты количественно образуются при использовании стерически незатрудненных тиофенолов<sup>91</sup>. Количество 2-меркаптоэтилирование алифатических тиолов и орто-замещенных тиофенолов протекает лишь при избытке (100—200%) исходного тиола. Конденсация этиленсульфида с тиоуксусной кислотой в этих условиях сопровождается полимерными превращениями.

Катализируемое триэтиламином присоединение тиофенолов к этиленсульфиду в неполярных средах протекает несколько труднее, чем присоединение к окиси этилена<sup>91</sup>. Тиофенол и пара-тиокрезол количественно титруются окисью этилена при 20°, а этиленсульфидом — при нагревании выше 40°.

Направление раскрытия тиранового цикла тиолат-анионами изучалось в работах<sup>84, 87, 92</sup>. Показано, что изобутиленсульфид расщепляется в основном по правилу Красусского у наиболее гидрогенизированного атома углерода<sup>84</sup>. Однако в небольших количествах (до 4%) образуются и продукты «аномального» строения — первичные тиолы. Пропиленсульфид с тиолами взаимодействует также по правилу Красусского<sup>87</sup>. Этот вывод подтвержден в более позднем сообщении<sup>92</sup>, в котором строение продукта конденсации доказано методами ГЖХ и ЯМР.



Своеобразные превращения установлены в реакциях тиiranов с солями тио- и дитиоугольных кислот. Метилксантогенат калия количественно превращает циклогексенсульфид в циклогексенил-1,2-тритиокарбонат<sup>80, 93</sup>. Реакция протекает через стадию раскрытия цикла по схеме:



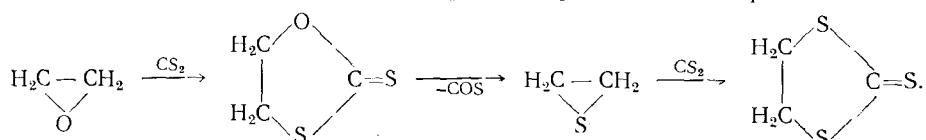
В полярных средах расщепление тиiranового и оксиранового циклов ксантогенатами протекает одинаково легко. В связи с этим окиси олефинов и эпитетиосоединения при взаимодействии с сероуглеродом и щелочами в метаноле образуют одни и те же продукты — тритиокарбонаты<sup>80, 93-97</sup>. С увеличением размеров алкильной группы в ксантогенате выход продукта конденсации снижается вследствие побочных превращений. Уже в реакции этилксантогената с окисями стероидов наряду с тритиокарбонатами в небольших количествах образуются непредельные соединения, а в реакции с бутилксантогенатом последние являются единственными продуктами<sup>97</sup>. Образование алkenов связано, по-видимому, со стерическими эффектами в процессе раскрытия тиiranового цикла. При взаимодействии с метилксантогенатом даже легко десульфирующиеся производные тиоглицидных кислот гладко превращаются в тритиокарбонаты<sup>98</sup>.

Образование тритиокарбонатов не является единственным путем превращений в реакциях тиiranов с ксантогенатами. Высокомолекулярные соединения, содержащие группы дитиоугольной кислоты в полимерной цепи, вступают в реакции с этиленсульфидом подобно обычным тиоловым соединениям. Так, при обработке волокон вискозы тиiranами ксантогенатные группы с полимерной матрицы не отщепляются<sup>99</sup>.

Реакции нуклеофильного раскрытия тиiranов тиолами широко используются при получении полимерных веществ. Прививкой полиалкиленсульфидов к щелочной вискозе получают водоотталкивающие волокна вискозы<sup>99</sup>. Сополимеризацией пропиленсульфида с 1,3-димеркапто-пропаном в присутствии третичных аминов получают эластомерные ВМС<sup>100</sup>. Некоторые тиоловые соединения (сульфид и гидросульфид натрия, сероводород и 1,2-димеркаптоэтан) являются эффективными катализаторами полимеризации низших эпитетиосоединений в полярных средах<sup>101</sup>. Сероводород и алифатические тиолы используют в качестве эффективных сокатализаторов органических и неорганических производных металлов подгруппы цинка при полимеризации и сополимеризации различных тиiranов<sup>102-105</sup>. В качестве катализаторов полимеризации применяют также ксантогенаты цинка<sup>106</sup>, меркаптиды железа, кобальта и других металлов<sup>107</sup>.

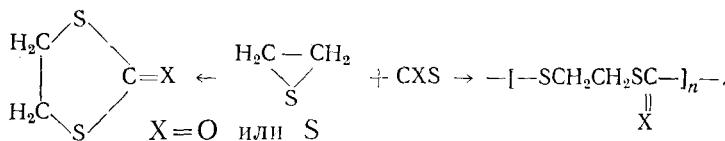
#### г. Конденсации тиiranов с тионовыми соединениями

Впервые предположение о возможности нуклеофильной конденсации этиленсульфида с тионовыми соединениями было высказано Дарденом и сотр.<sup>108</sup> при объяснении факта образования этилентритиокарбоната в реакции окиси этилена с сероуглеродом при катализе триэтиламином.



Разуваев с сотр. экспериментально подтвердили это предположение, показав, что этиленсульфид при катализе триэтиламином конденсируется

с сероуглеродом<sup>109, 110</sup> и сероокисью углерода<sup>111, 112</sup>, образуя мономерные продукты циклоприсоединения или низкомолекулярные регулярные полимеры:

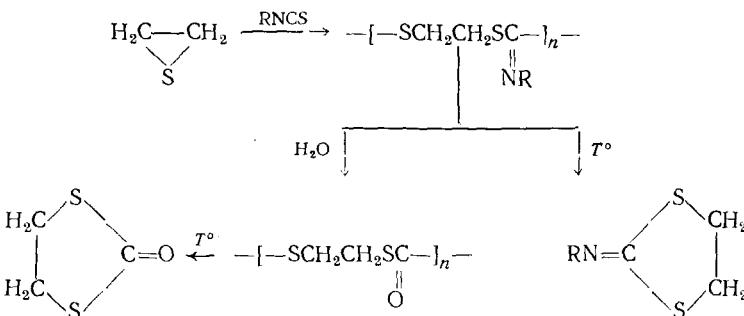


Процесс протекает даже при 20°, а при 95—100° количественно завершается в течение нескольких часов. Сероуглерод в рассматриваемых реакциях значительно более реакционноспособен, чем сероокись углерода. Кроме этиленсульфида с сероуглеродом и сероокисью углерода конденсируются пропиленсульфид и циклогексенсульфид. Эптиохлоргидрин не вступает в эти реакции, по-видимому, в связи с инактивацией катализатора в реакционной массе.

Механизм рассматриваемых превращений не изучен. Можно полагать, что частицей, инициирующей процесс, является тиолат-анион, образующийся при взаимодействии тионового соединения с триэтиламином. Продукт его конденсации с молекулой тирана претерпевает внутримолекулярную перегруппировку или вступает в реакцию с другой молекулой тионового соединения, продолжая полимерную цепь.

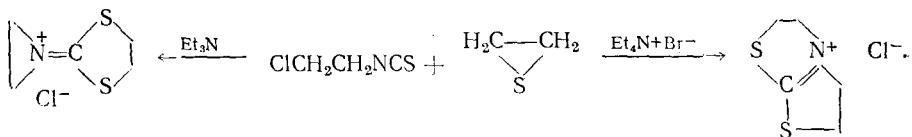
Нуклеофильное присоединение сероуглерода и сероокиси углерода к тиранам протекает в несколько более жестких условиях, чем к оксиранам. Благодаря этому реакции алкиленоксидов с сероокисью углерода и сероуглеродом в подходящих условиях используют для получения эптиосоединений,mono- и дитиоалкиленкарбонатов<sup>113—122</sup>.

Из тионовых соединений в реакции с тиранами вводили алкил- и арилизотиоцианаты. Конденсации этиленсульфида и пропиленсульфида с метил-, этил-, *n*-бутил-, фенил-, *p*-толил- и  $\alpha$ -нафтилизотиоцианатами в мягких условиях протекают при катализе триэтиламином. Продуктами реакции являются низкомолекулярные полимеры, разрушающиеся основаниями и кислотами<sup>123, 124</sup>.



Полимеры с более высоким молекулярным весом образуются при катализе рассматриваемых реакций бутил-литием и натрий-нафталином<sup>125—130</sup>. Скорость сополимеризации тиранов в этом случае снижается с увеличением молекулярного веса изотиоцианата и увеличением электроакцепторных свойств заместителя при изотиоцианатной группе. Процесс протекает по ступенчатому механизму с участием «живых» молекул полимера. Глубина превращений возрастает с повышением основности растворителя и в гексаметаполе превышает 90%. Инициирующей сополимеризацию считают частицу тиолат-аниона, образующуюся при взаимодействии катализатора с изотиоцианатом.

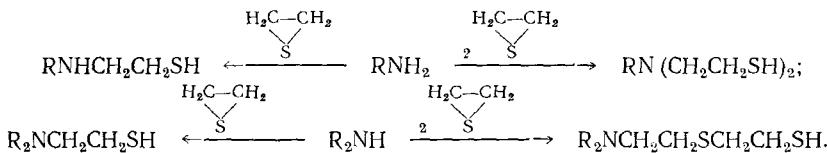
В отличие от незамещенных алкилизотиоцианатов, 2-хлорэтилизотиоцианат с этиленсульфидом образует мономерные продукты: хлористый 2-этиленимминий-1,3-дитиан при катализе триэтиламином и 2,3,6-тетрагидротиазоло-2,3-[*b*]-тиазолинийхлорид в присутствии тетраэтиламмонийбромида<sup>131</sup>.



#### д. 2-Меркаптоалкилирование аминов

Реакции нуклеофильного раскрытия тиiranов азотсодержащими соединениями являются наиболее изученными превращениями рассматриваемого типа. Несмотря на это, опубликованные работы ограничиваются в основном описанием реакций тиiranов с первичными и вторичными аминами. 2-Меркаптоалкилирование амиака, гидроксиламина и гидразина, амидов и имидов кислот до настоящего времени не проведено.

Сообщение о получении мономерных продуктов конденсации тиiranов с первичными и вторичными алифатическими, арилалифатическими и ароматическими аминами впервые появилось в патентной литературе<sup>132</sup>. В замкнутом объеме этилен- и пропиленсульфид взаимодействуют с аминами при 100—200°. Предполагалось, что в зависимости от соотношения реагентов образуются продукты моно- или димеркаптоалкилирования:



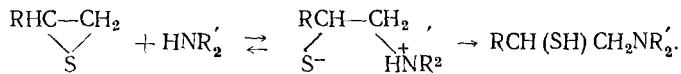
В условиях работы<sup>132</sup> проведена конденсация этиленсульфида с различными вторичными аминами<sup>133, 134</sup>. Гилман и Вудс<sup>135</sup> описали реакцию этиленсульфида с диэтиламидом лития и показали, что выход продукта реакции в этом случае даже ниже, чем в работе<sup>132</sup>. Продуктам конденсации пропиленсульфида с аминами было приписано строение первичных тиолов<sup>132</sup>, то есть предполагалось «аномальное» раскрытие тиiranового цикла этими агентами. Позже к такому же заключению пришел Хансен<sup>136, 137</sup>, изучивший реакцию диметиламина с этиленсульфидом и пропиленсульфидом в эфире.

Первое широкое описание реакций этилен-, пропилен-, изобутилен- и циклогексенсульфидов с первичными и вторичными аминами представлено Снайдером и сотр.<sup>138</sup>. Авторы показали, что скорость реакции первичных и вторичных аминов с эпитиосоединениями при 100° и стехиометрических соотношениях реагентов существенно зависит от стерических эффектов. Продукты реакции с высоким выходом получены только из стерически незатрудненных аминов. Амины изо-строения меркаптоэтилируются труднее *n*-алкиламинов. Дифенил- и дициклогексиламины не меркаптоэтилируются при 100°. Из тиiranов наиболее реакционноспособным является этиленсульфид. С увеличением объема заместителей при тиiranовом цикле его реакционная способность снижается. По убывающей способности к расщеплению аминами эпитиосоединения можно располож-

жить в ряд: этиленсульфид > пропиленсульфид > изобутиленсульфид > циклогексенсульфид.

По данным работы <sup>138</sup>, присоединение вторичных аминов к изобутиленсульфиду приводит к образованию третичных меркаптанов. Это опровергает представления об «аномальном» раскрытии тиiranовых циклов аминами и свидетельствует об атаке нуклеофила в соответствии с правилом Красусского по наиболее гидрогенизированному углеродному атому цикла. «Нормальное» направление расщепления тиiranового цикла аминами позже было показано в реакциях вторичных аминов с пропиленсульфидом и изобутиленсульфидом <sup>139</sup>, аллокси- и арилоксипропиленсульфидами <sup>140, 141</sup>, стиролсульфидом <sup>142</sup>, аминометилтиiranами <sup>143</sup> и моносульфидом бутадисена <sup>144</sup>.

Основные характеристики реакций тиiranов с аминами, полученные Снайдером и сотр. на основе качественных и полуколичественных исследований, были подтверждены кинетическими данными <sup>145</sup>. Изучение влияния основности аминов и стерических факторов на скорость расщепления тиiranовых циклов в диоксане при 60° позволило постулировать типичный *S<sub>N</sub>2*-механизм этих превращений. Первым актом процесса считают медленную атаку нуклеофила по малоэкранированному атому углерода цикла, после чего имеет место быстрая миграция протона от атома азота к атому серы:



Однако представления автора <sup>145</sup> об образовании промежуточного аддукта биполярной структуры сомнительны. Анализ данных по влиянию строения амина на оптимальные условия образования мономерных продуктов конденсации позволяет говорить о синхронном процессе переноса протона на атом серы и нуклеофильной частицы — к атому С. В противном случае реакция сопровождается полимерными превращениями.

Влияние растворителей на течение реакций 2-меркаптоалкилирования аминов впервые широко обсуждалось в сообщении <sup>54</sup>. Показано, что этиленсульфид взаимодействует со вторичными аминами даже без нагревания. Для исключения полимеризации тиiranа реакции целесообразно проводить в избытке используемого амина или в неполярных растворителях, применяя избыток амина. При 50—60° низшие амины взаимодействуют с этиленсульфидом с высокой скоростью. Результаты работы <sup>54</sup> подтверждены другими исследованиями и широко использовались многими авторами <sup>146—149</sup>. В неполярных средах удалось провести конденсацию этиленсульфида и этиленимина, легко сополимеризующихся при отсутствии растворителя <sup>149</sup>.

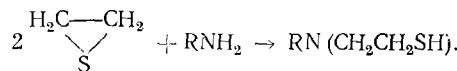
Несколько иные рекомендации по выбору растворителей приводятся другими исследователями. Так, конденсации тиiranов с сильнополярными аминами рекомендуют проводить в гомогенных условиях, используя их растворы в смеси бензола с безводным спиртом <sup>148, 150</sup>. 2-Меркаптоалкилирование N-метиланилина циклогексенсульфидом гладко протекает в водном спирте и не имеет места без растворителя <sup>46</sup>. Стиролсульфид без растворителей с пищеридином и морфолином вступает в реакцию десульфирования <sup>151</sup>. В смеси бензола и спирта образуются нормальные продукты присоединения, и деструкции эпitiосоединения не наблюдается.

Приведенные выше и другие подобные данные <sup>140, 143, 147</sup> позволяют считать, что оптимальные условия течения реакций 2-меркаптоалкилирова-

ния сильно зависят от электрофильных свойств эпитиосоединения и основности амина. Полярность среды облегчает процесс нуклеофильного раскрытия тиiranового цикла аминами, что можно использовать лишь в реакциях с низкоосновными аминами. Сильноосновные амины в присутствии полярных растворителей можно вводить лишь в реакции с мало-реакционноспособными тиiranами. Низшие представители класса эпитиосоединений в этом случае крайне легко полимеризуются. Этот вывод подтверждают данные Рейнолдса и сотр.<sup>152, 153</sup> по меркаптоэтилированию аминов этиленмонотиокарбонатом и другими подобными соединениями, вступающими в реакции через стадию образования этиленсульфида. В общем случае для получения мономерных продуктов конденсации аминов с эпитиосоединениями условия реакции (температура, растворитель и соотношение реагентов) должны исключить возможность нуклеофильного десульфирования и способствовать снижению стабильности  $sp^3$ -гибридного состояния атома азота.

Реакции тиiranов с первичными алифатическими и ароматическими аминами могут протекать с образованием продуктов моно- и ди-2-меркаптоалкилирования. Как показано в работах<sup>54–57, 85, 132, 138, 145–150, 154–165</sup>, при наличии гомогенных условий в неполярных и малополярных средах замещенные и незамещенные алкиламины конденсируются с эпитиосоединениями при нагревании, образуя в основном моно-2-меркаптоалкиламины. Использование избытка амина способствует повышению выхода последнего. Эптиохлоргидрин с первичными аминами образует полимеры<sup>143</sup>.

Ароматические амины конденсируются с тиiranами в более жестких условиях, чем алифатические амины. Для завершения реакции обычно требуется нагревание до 100–110°. Частично образующиеся в реакциях продукты конденсации молекулы амина и двух молекул тиiranана, по данным авторов<sup>54, 142</sup>, являются вторичными аминами. В работах<sup>132, 138</sup> подобным веществам приписана структура третичных аминов.



Рассмотрению строения этих веществ посвящено сообщение Булавина<sup>160</sup>. Автором показано, что анилин в неполярном растворителе или без растворителя с этиленсульфидом образует третичный амин — фенилбис-(2-меркаптоэтил)амин. Этот же продукт получен конденсацией этиленсульфида с N-(2-меркаптоэтил)анилином. Вторичные амины образуются только при катализе реакции этилатом натрия, то есть в условиях конденсации тиоловых соединений с тиiranами:



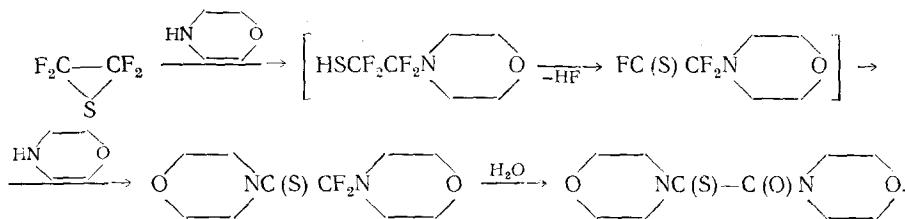
Подобно анилину в реакции с этиленсульфидом вступают эфиры аминокислот. Таким образом, в неполярных средах тиiranы, как и оксираны, можно использовать для исчерпывающего 2-меркаптоалкилирования первичных аминов. Лучшие результаты при этом получают в двух-, а не в одностадийном синтезе<sup>132, 160</sup>.

Каталитические эффекты в реакциях 2-меркаптоалкилирования аминов изучены мало. В патенте<sup>132</sup> отмечали промотирующее действие фенолов при конденсации этиленсульфида с аминами. Однако позже показано<sup>138</sup>, что фенол и хлористый алюминий не катализируют эти реакции.

По патентным данным<sup>166</sup>, конденсация тиiranов с первичными аминами облегчается в присутствии алюмосиликатов.

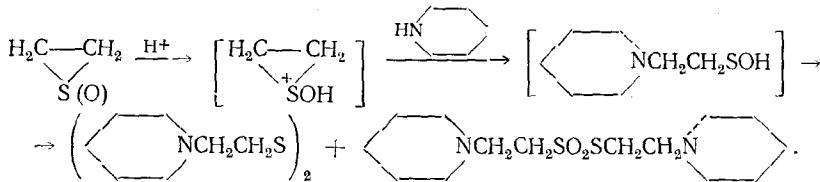
В реакции с этиленсульфидом кроме первичных и вторичных аминов вводились цианамид, гуанилмочевина, бигуанидид<sup>167-169</sup> и монофосфорилированные фенилендиамины<sup>165</sup>. Структуру образующихся при этом продуктов не выясняли.

Своеобразные превращения протекают при взаимодействии тетрафортриирана с морфолином<sup>170</sup>. Продукт первичного расщепления связи C—S легко подвергается дегидрофортрированию с образованием фторангидрида морфолинодифортриоуксусной кислоты. Последний с избытком морфолина образует морфолид, превращающийся в присутствии воды в *bis*-морфолид тиощавелевой кислоты:



Реакции протекают в мягких условиях, что свидетельствует о высоких электрофильных свойствах тетрафортриирана.

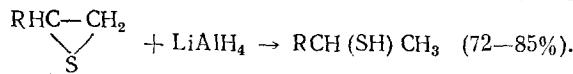
Нуклеофильное раскрытие цикла этиленэписульфоксида пиперидином легко протекает при кислотном катализе<sup>67</sup>. В результате реакции образуются 2,2-пиперидинодиэтилдисульфид и 2-пиперидиноэтилтиололовый эфир N,N-цикlopентаметилентаурина:



Сравнительно высокие скорости расщепления тиiranовых циклов аминами используют в полимеризационных процессах. Аммиак, алкилендиамины и алкиленполиамины являются эффективными сокатализаторами соединений металлов подгруппы цинка при получении блок-полимеров (сополимеров)<sup>12, 21, 171</sup>, а также латексов вулканизирующихся каучуков на основе алкиленсульфидов<sup>21</sup>.

#### e. Реакции тиiranов с гидридами металлов и боргидридами

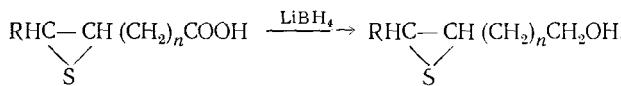
Моусерон и сотр. первые использовали алюмогидрид лития для восстановления тетраметилэтиленсульфида и циклогексенсульфида<sup>172, 173</sup>. В результате реакции получены соответствующие тиолы с выходом до 85%. Позже Бордвел и сотр.<sup>174</sup> использовали эту реакцию для доказательства порядка раскрытия тиiranового цикла нуклеофильными частицами  $\text{AlH}_4^-$ . Восстановление пропиленсульфида, 1-гексенсульфида и циклогексенсульфида приводит к вторичным тиолам, что свидетельствует о разрыве связи C—S у стерически незатрудненного атома С. Такой же порядок расщепления имеет место при восстановлении алюмогидридом лития 1-октенсульфида<sup>175</sup> и 3-алкоксипропиленсульфидов<sup>176</sup>:



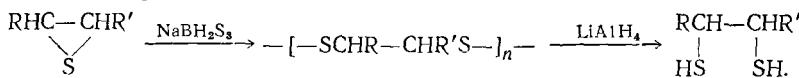
Однозначность «нормального» раскрытия тиiranового цикла при восстановлении алюмогидридом лития показана методом ГЖХ<sup>92</sup>. Процесс восстановления сопровождается инверсией конфигурации молекул, о чем свидетельствуют данные изучения реакций изомеров 2-бутиленсульфидов с алюмодейтеридом лития<sup>177</sup>. Эпитиопроизводные углеводов восстанавливаются подобно обычным эпитиопроизводным алифатического ряда<sup>178</sup>.

Побочным процессом рассматриваемых реакций является полимеризация тиiranов. В ряде случаев полимеризация является единственным процессом. Показано, что в присутствии алюмогидрида лития алкилтиоглицидиловые эфиры восстанавливаются, а фенилтиоглицидиловый полимеризуется<sup>176</sup>. Полимеризация октенсульфида-1 алюмогидридом лития легко и количественно протекает в тетрагидрофуране, хотя в серном эфире наблюдается в основном восстановление эпитиосоединения<sup>175</sup>. Полимерные превращения в этих случаях обусловлены сильной поляризацией нуклеофила в реакционном комплексе или специфической сольватацией катиона, приводящей к стабилизации тиолат-анионов копечных продуктов.

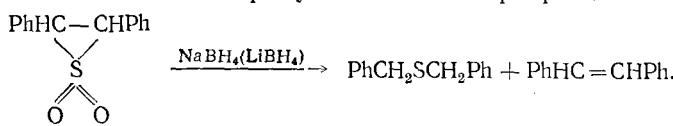
В отличие от алюмогидрида лития, боргидриды в мягких условиях не восстанавливают тиiranовый цикл. Эпитиоалканкарбоновые кислоты в этих реакциях образуют соответствующие эпитиоспирты<sup>179</sup>:



Тритионат боргидрида натрия при взаимодействии с тиiranами выступает как источник элементарной серы. В результате реакции образуются полимеры с дисульфидными связями, восстановлением которых получают 1,2-димеркаптоалканы:



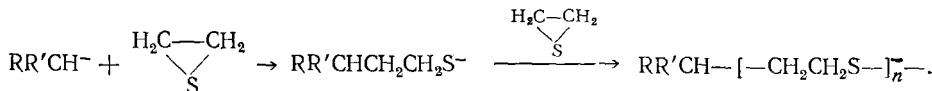
Интересный пример восстановительного расщепления связи C—C тиiranового цикла описан в работе<sup>181</sup>. При взаимодействии стильбенэпизульфона с боргидридами натрия и лития образуется дibenзилдисульфид и небольших количествах продукт побочных превращений — стильбен:



Алюмогидрид лития, гидриды натрия и лития не расщепляют связь C—C.

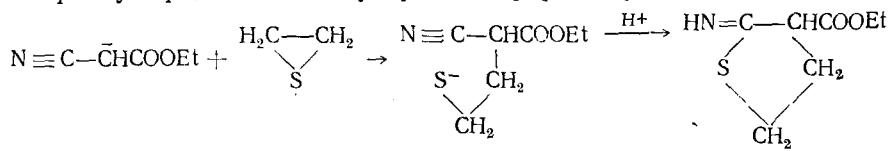
#### ж. Раскрытие тиiranового цикла карбоний-анионами

Несмотря на высокую основность карбоний-анионов, их взаимодействие с тиiranами приводит к полимерным превращениям<sup>182</sup>. Последнее обусловлено, по-видимому, более высокой способностью к расщеплению тиiranового цикла тиолат-анионами по сравнению с карбоний-анионами.



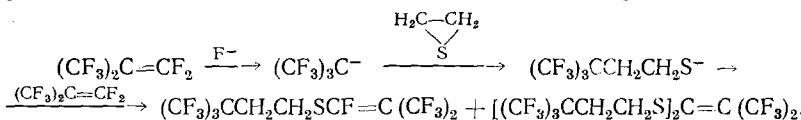
Мономерные продукты конденсации тиiranов с веществами, генерирующими карбоний-анионы, образуются лишь при наличии в сфере реакции

эффективных акцепторов тиолат-анионов. Примерами этих реакций являются конденсация этилен-, пропилен- и изобутиленсульфидов<sup>182</sup>, а также стиролсульфида<sup>151</sup> с циануксусным эфиrom, протекающая по схеме:



Акцептором тиолат-аниона в этих реакциях является циан-группа исходных соединений, что приводит к образованию продуктов циклизации — производных иминотиофана. Рассматриваемые реакции сопровождаются полимеризацией тиiranов. Выход мономерных продуктов тем выше, чем меньше реакционная способность эпitiосоединения, конкурирующего с CN-группой в процессах фиксации тиолат-анионов.

Интересный пример раскрытия тиiranовых соединений карбоний-анионами описан в работе<sup>183</sup>. Взаимодействие октафтоторизобутилена с этиленсульфидом в присутствии фторида калия или цезия сопровождается нуклеофильным раскрытием тиiranового цикла и нуклеофильным замещением атома фтора в перфторолефине на образующийся тиолат-анион. Первым актом реакции является образование карбониевого иона.



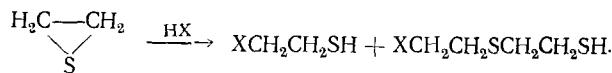
Выход мономерных продуктов конденсации в последней реакции выше, чем при взаимодействии этиленсульфида с циануксусным эфиrom, что можно объяснить более эффективной фиксацией тиолат-анионов перфторизобутиленом.

### III. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ

В процессы электрофильного раскрытия тиiranовых соединений вводились разнообразные электрофильные агенты: галогенводороды и их водные растворы, другие неорганические и органические кислоты, галогены, галогенангириды и ангидриды карбоновых кислот, галогениды серы, фосфора и мышьяка, изотиоцианарсины, алкилгалогениды и соединения с кратными связями (нитрилы, кетены, карбонильные и тиокарбонильные соединения, перфторалкены). Наряду с ними в присутствии инициаторов электрофильных процессов эпitiосоединения конденсировались с нуклеофилами (спиртами, тиолами, третичными аминами).

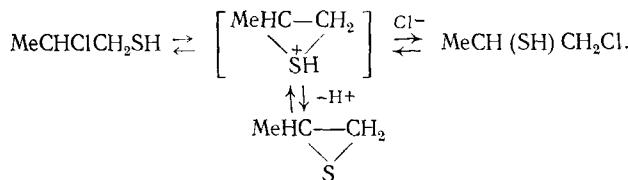
#### a. Реакции с кислотами

Как показано в работах Делепина и сотр.<sup>47, 49</sup>, реакции этиленсульфида с разбавленными галогенводородными кислотами приводят к образованию полимерных продуктов. Лишь в избытке концентрированной соляной кислоты при охлаждении этиленсульфид превращается в 2-хлорэтилмеркаптан<sup>47</sup>, а бромистоводородной — в 2-бромэтилмеркаптан<sup>49</sup>. Наряду с мономерными веществами в этих реакциях образуются продукты олигомерной природы.



Циклогексенсульфид и эпитиохлоргидрин взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой при охлаждении подобно этиленсульфиду, а в кипящей кислоте полимеризуются<sup>46</sup>.

Реакции замещенных эпитиоалканов с водными растворами соляной кислоты можно считать равновесными. Как показано в работе<sup>92</sup>, 2-хлорпропилмеркаптан в присутствии воды изомеризуется с образованием смеси веществ, содержащей около 60% пропиленсульфида:



Аналогичные превращения претерпевают  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -меркаптоалканкарбоновые кислоты в 10%-ной HCl<sup>184</sup>. В этом случае равновесие сильно смещено в сторону образования эпитиосоединения:

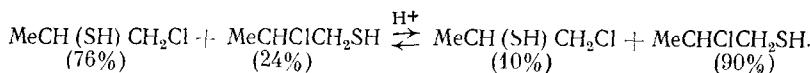


Раскрытие цикла этих соединений также протекает только в растворах концентрированной соляной кислоты.

Безводные галогенводороды в эфире или в метиленхлориде в мягких условиях расщепляют тираны с образованием только мономерных продуктов<sup>73, 92, 142, 185-189</sup>.

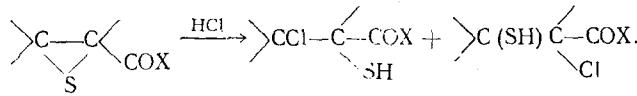
Порядок расщепления цикла асимметричных тиранов галогенводородами в ранних работах изучали химическими методами. По данным авторов<sup>185-188</sup>, реакции пропиленсульфида и эпитиохлоргидрина с галогенводородами приводят к первичным тиолам, то есть расщепление тиранового цикла протекает «аномально», у наименее гидрогенизованного атома С цикла. Лишь в работе Стьюарта<sup>190</sup> показано «нормальное» раскрытие цикла пропиленсульфида хлористым водородом. Однако в его более позднем сообщении<sup>142</sup> продукту реакции стиролсульфида с галогенводородами было также приписано строение первичных тиолов.

В обстоятельном исследовании Шварца<sup>92</sup> изучен порядок расщепления циклов пропилен-, изобутилен-, 3-хлорпропиленсульфидов безводными растворами хлористого водорода в эфире и метиленхлориде методами ГЖХ и ЯМР. Как показано автором, реакции протекают неоднозначно с образованием смеси продуктов «нормального» и «аномального» раскрытия цикла. Превалирующими являются превращения по правилу Красусского. Содержание продуктов «нормального» строения в образующейся смеси составляет для пропиленсульфида 76%, изобутиленсульфида — 66%, эпитиохлоргидрина — 96%. В присутствии воды или соляной кислоты образующиеся первичные тиолы изомеризуются. В равновесной смеси содержание продуктов «аномального» строения достигает 90—98%.

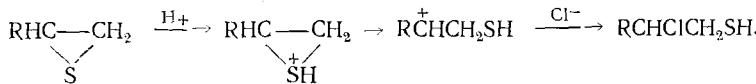


Это свойство 2-галогеналкантиолов объясняет в некоторой степени противоречивость результатов ранних исследований и работы Шварца относительно порядка раскрытия тиранового цикла галогенводородами. Неоднозначное расщепление тиранового цикла  $\alpha$ ,  $\beta$ -эптиоглицидных

кислот и их производных концентрированной  $\text{HCl}$  наблюдали в работе <sup>184</sup>:

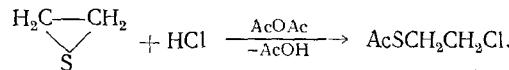


Первые представления о механизме реакций тииранов с галогенводородами описаны в работах <sup>185</sup>, <sup>186</sup>. По предположению авторов, процесс протекает через стадию образования катиона эписульфония, расщепляющегося в соответствующий карбоний-катион:



Сходная схема превращений предложена в работе <sup>188</sup>. Основанием для этого является установленный авторами второй порядок реакций безводных хлористо- и бромистоводородных кислот с тииранами.

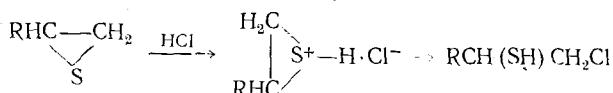
Возможность течения процессов по карбониевому механизму подверглась экспериментальной проверке <sup>191</sup>. Показано, что фуранидин, склонный к превращениям этого типа, при взаимодействии с галогенводородами в присутствии ацетангирида образует смесь  $\omega$ -галогенбутилацетата и 1,4-бис-диацетоксибутана. Последнее соединение может быть основным продуктом реакции, если к раствору фуранидина в ацетангириде медленно вводить галогенводород. Даже в этих условиях этиленсульфид с галогенводородами образует только 2-галогенэтилтиолацетаты:



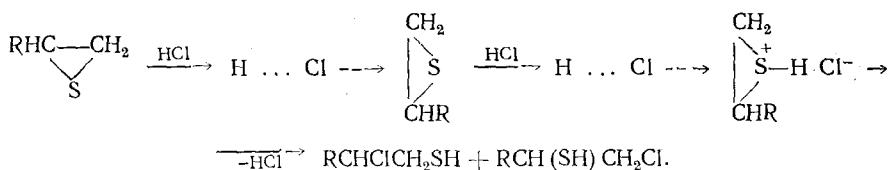
В связи с этим сделан вывод, что образование мономерных продуктов конденсации тииранов с галогенводородами вряд ли связано с образованием катионов карбония.

Можно полагать, что по карбониевому механизму протекают реакции тииранов только с разбавленными растворами галогенводородных кислот, чему способствует эффективная сольватация аниона хлора молекулами воды. В процессе таких реакций этиленсульфид полимеризуется, поскольку карбониевый ион первичного атома С обладает крайне высокими электрофильтральными свойствами. Замещенные тиираны образуют карбоний-катион с зарядом у вторичного или третичного атома углерода. Их пониженная реакционная способность является причиной отмеченной выше высокой стабильности замещенных тииранов в разбавленных кислотах.

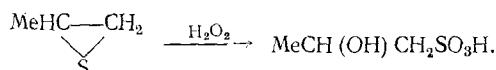
Образование мономерных продуктов при взаимодействии тииранов с концентрированными растворами или безводными галогенводородами может быть следствием образования и раскрытия цикла эписульфоний-галогенида из состояния тесной ионной пары, что должно привести к образованию продуктов «нормального» расщепления.



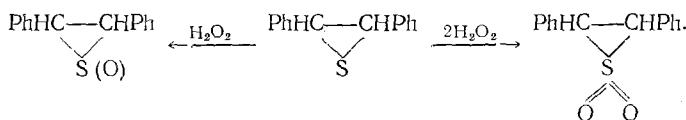
Низкая основность атома серы в тииранах позволяет предположить возможным течение реакции по тримолекулярному механизму, включающему предварительное образование  $\pi$ -комплексов:



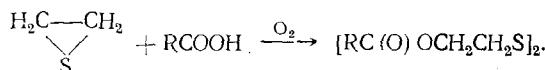
Реакции эпитетиосоединений с другими минеральными кислотами изучены мало. Серная кислота является активным инициатором полимеризации этилен-<sup>47-49</sup>, пропилен-<sup>48</sup>, 3-хлорпропилен-<sup>192, 193</sup>, тетраметилен-<sup>194</sup> и циклогексенсульфидов<sup>195</sup>. Азотная кислота окисляет тиираны до сульфокислот<sup>46, 47</sup>. Окислительное расщепление протекает также при взаимодействии пропиленсульфида с перекисью водорода<sup>196</sup>:



Этиленсульфид в этих условиях превращается в полиэтиленсульфоны<sup>68, 196</sup>, а арилзамещенные тиираны вступают в реакцию без раскрытия цикла<sup>197, 198</sup>:



Карбоновые кислоты менее склонны к расщеплению тиирановых соединений. Этиленсульфид медленно полимеризуется в уксусной кислоте, а пропиленсульфид и бутиленсульфид не изменяются в растворах уксусной кислоты без нагревания<sup>47, 48</sup>. Циклогексенсульфид при нагревании конденсируется с уксусной кислотой, образуя смесь мономерного и олигомерных продуктов<sup>146, 199</sup>. В жестких условиях с этиленсульфидом конденсируются высшие карбоновые кислоты<sup>200</sup>. В присутствии кислорода первично образующиеся 2-меркаптоэтиловые эфиры окисляются до дисульфидов:



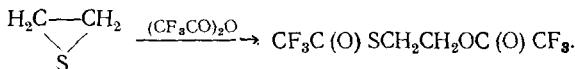
В отличие от незамещенных карбоновых кислот, трифторуксусная кислота экзотермично взаимодействует с этиленсульфидом, инициируя его полимеризацию в любых условиях и при любом порядке смешения реагентов<sup>201</sup>. С надбензойной кислотой этиленсульфид гладко взаимодействует, образуя полимеры этиленэписульфона<sup>68</sup>. Замещенные тиираны надкислотами окисляются в окиси и диокиси тииранов<sup>197, 198</sup>.

### б. Реакции с ангидридами карбоновых кислот

Ангидриды незамещенных карбоновых кислот в жестких условиях при катализе пиридином конденсируются с этиленсульфидом<sup>192, 200, 202, 203</sup>, пропилен-<sup>92, 185</sup>, изобутилен-<sup>186</sup> и циклогексенсульфидами<sup>109</sup>. Продуктами реакции являются бис-ацилаты 2-меркаптоалканолов. Только эпитетиопроизводные стероидов не взаимодействуют с ацетангиридом даже в присутствии пиридина<sup>204, 205</sup>.

По данным работ<sup>185, 186</sup>, расщепление тииранового цикла ацетангиридом протекает в соответствии с правилом Красусского и имеет второй порядок. В связи с этими постулирован  $S_N$  2-механизм реакции. Однако в последнее время показано, что раскрытие цикла пропиленсульфида ацетангиридом протекает неоднозначно. Соотношение образующихся

продуктов «нормального» и «аномального» строения (86 и 14 %) в этих реакциях почти то же, что и в аналогичной реакции с галогенводородами. Показано также, что реакции ангидридов кислот с этиленсульфидом промотируются не только основаниями, но и их хлоргидратами, а легкость течения реакций определяется в первую очередь реакционной способностью ангидрида. Трифторацетангидрид экзотермично взаимодействует с этиленсульфидом даже в неполярных средах без катализаторов<sup>201</sup>.

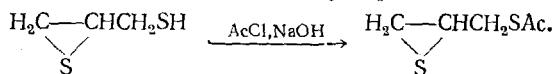


Таким образом, рассматриваемые реакции можно считать обычными процессами электрофильного расщепления тирановых соединений.

### в. Реакции с ацилгалогенидами

В реакции с разнообразными тиранами вводили ацетил-, хлорацетил-, ароилхлориды, бром- и иодангидриды карбоновых кислот алифатического и ароматического ряда. По данным работы<sup>206</sup>, хлорангидриды вступают в реакции только при нагревании. Бром- и, особенно, иодангидриды экзотермично взаимодействуют с этилен- и пропиленсульфидами. С увеличением молекулярного веса галогенангидрида его способность к конденсации с тиранами падает. Ароилхлориды вступают в реакции труднее, чем ацетилхлорид<sup>46</sup>. 3,5-Динитробензоилхлорид и бензоилфторид инициируют полимеризацию этиленсульфида и мономерных продуктов с этим реагентом не образуют.

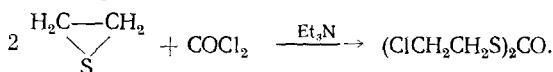
С ацилгалогенидами гладко конденсируются разнообразные тираны, в том числе этилен-<sup>136, 203, 206-208</sup>, пропилен-<sup>46, 92, 185, 206, 209</sup>, хлорпропилен-<sup>46, 73, 92, 186</sup>, изобутилен-<sup>92</sup>, стирол-<sup>142</sup> и циклогексенсульфиды<sup>46, 199</sup>.  $\omega$ -Меркаптопропиленсульфид с ацетилхлоридом в присутствии оснований гладко образует  $\omega$ -ацетилтиопропиленсульфид<sup>210, 211</sup>:



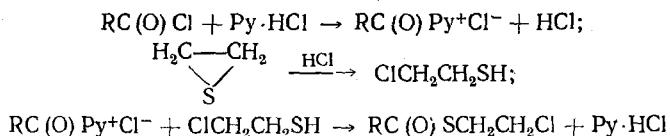
Подобно ацилхлоридам, в реакции с тиранами при нагревании вступают хлоругольные эфиры<sup>212</sup>:



Фосген экзотермично конденсируется с этилен- и пропиленсульфидами только по одной связи С—Cl. Попытки провести исчерпывающее 2-хлорэтилтиолирование при нагревании оказались безуспешными. Только при катализе триэтиламином протекает конденсация молекулы фосгена с двумя молекулами тирана<sup>213</sup>.



Третичные амины в присутствии следов влаги или галогенгидраты третичных аминов являются эффективными катализаторами реакций тиранов с малореакционноспособными ацилхлоридами<sup>208</sup>. В присутствии хлоргидрата пиридина или пиридина и влаги при 40—60° этиленсульфид количественно конденсируется с арилоксиацетилхлоридами. В отсутствие катализаторов этиленсульфид полимеризуется. Можно предположить следующий механизм рассматриваемой реакции:



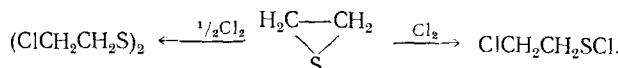
Раскрытие цикла пропиленсульфида и эпитетиохлоргидрина ацетилхлоридом и ацетилиодидом, а также пропиленсульфида фосгеном по данным работ <sup>185, 206, 212</sup> протекает «аномально» у вторичного атома С цикла. Однако методами ГЖХ и ЯМР показано <sup>92</sup>, что в реакциях пропилен-, хлорпропилен- и изобутиленсульфидов с ацетилхлоридом и бромидом, а также с ароилхлоридами образуются смеси веществ. Основными являются продукты «нормального» расщепления тиирановых циклов (54—85%). Лишь в реакции изобутиленсульфида с ацетилхлоридом превалируют «аномальные» превращения, сопровождающиеся образованием изобутенилтиоацетата.

Обращает на себя внимание тот факт, что в реакционной серии пропиленсульфид — пара-замещенные ароилхлориды не установлено существенного влияния природы заместителя в цикле на соотношение продуктов «нормального» и «аномального» строения <sup>92</sup>. Незначительное влияние электрофильных свойств ацилхлорида на порядок раскрытия цикла тииранов свидетельствует о сложном течении рассматриваемых реакций. В зависимости от природы используемых реагентов и условий реакции электрофильное раскрытие тииранового цикла ацилгалогенидами в той или иной степени протекает по карбониковому механизму или путем образования ацилсульфониевого иона и расщепления цикла по-следнего из состояния тесной ионной пары. В ряде случаев на течение процесса решающее влияние оказывает наличие в сфере реакции следов влаги и участие в акте раскрытия цикла галогенводорода.

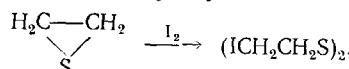
#### г. Реакции с галогенами

Ранние попытки галогенирования тииранов в жестких условиях не привели к успеху. В результате экзотермичной реакции этиленсульфида с бромом получен вязкий продукт неидентифицированного состава. Хлорированием эпитетиоклексена в подобных условиях получены 1,2-дихлорциклогексан и полимерные продукты <sup>46, 47</sup>.

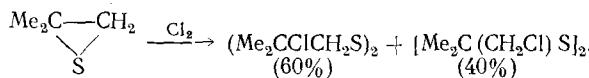
Только после работ Стьюарта <sup>192, 214</sup>, осуществившего мягкое хлорирование и бромирование пропиленсульфида, началось широкое изучение рассматриваемых реакций. В настоящее время известно, что в растворах галогеналканов гладко хлорируются и бромируются этилен- <sup>215</sup>, пропилен- <sup>92, 192, 214, 215</sup>, хлорпропилен- <sup>92, 143</sup>, стирол- <sup>142</sup> и изобутиленсульфиды <sup>92, 142</sup>. При отсутствии следов влаги в сфере реакции процессы галогенирования не сопровождаются полимеризацией тииранов и обычно завершаются после введения галогена в сферу реакции. В зависимости от соотношения реагентов образуются 2,2'-дигалогензамещенные диалкилдисульфиды или 2-галогеналкилсульфенилгалогениды:



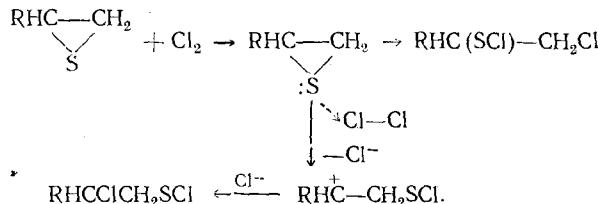
Подобно хлору в реакции легко вступает сульфурилхлорид <sup>215</sup>. Иодирование этилен-, пропилен- и бутен-2-сульфидов завершается на стадии образования 2,2-диоддиалкилдисульфидов:



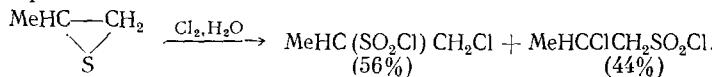
Для доказательства направления раскрытия цикла продукты галогенирования пропиленсульфида превращали в производные 2-замещённых алкансульфокислот, свойства которых сравнивали со свойствами вещества заведомого строения<sup>192, 214</sup>. Этим путем показано «нормальное» раскрытие тиiranового цикла. Направление расщепления цикла пропиленсульфида устанавливали также путем конденсации образующихся в реакции 2-галогеналкансульфенилгалогенидов с алкенами и идентификацией полученных сульфидов в виде их производных<sup>215</sup>; этим способом показано «аномальное» раскрытие цикла пропиленсульфида. В работе<sup>92</sup> методами ГЖХ и ЯМР установлено неоднозначное течение рассматриваемой реакции. Основными в образующейся смеси являются продукты «нормального» строения (55–85%). Однако в изобутиленсульфиде связь C–S расщепляется преимущественно у третичного атома С:



Интересно отметить, что тетрафорттииран в обычных условиях не взаимодействует с хлором и бромом<sup>170</sup>. По-видимому, для течения реакции необходима сравнительно высокая нуклеофильность гетероатома цикла, что создает условия для гетеролитического присоединения молекулы галогена к молекуле тиирана:

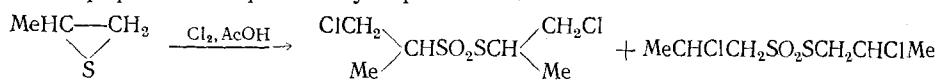


Хлорирование и бромирование пропиленсульфида в присутствии воды и других гидроксилсодержащих соединений приводят к образованию продуктов окислительного расщепления цикла <sup>92, 192, 214</sup>. Показано <sup>92</sup>, что результатом исчерпывающего окисления пропиленсульфида хлором в воде является смесь веществ, в которой преобладает продукт «нормального» раскрытия цикла:



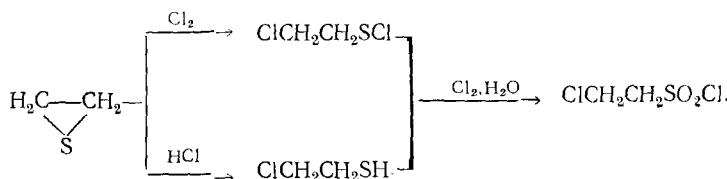
Соотношение веществ «нормального» и «аномального» строения оказалось таким же, как и при хлорировании в безводных условиях. Это позволяет считать, что окислительные процессы протекают после раскрытия тиранового цикла, которое осуществляется в водных средах тем же путем, что и в безводных условиях.

Исчерпывающее окислительное расщепление цикла протекает также при хлорировании стирола<sup>142</sup> и хлорпропиленсульфидов<sup>143</sup> в водной уксусной кислоте. В безводной уксусной кислоте может быть получен и продукт частичного окисления пропиленсульфида хлором<sup>192</sup>. В этом случае, по-видимому, образуется смесь изомерных 2-хлоралкантиоловых эфиров 2-хлоралкансульфокислот:



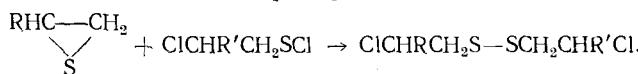
Хлорирование этиленсульфида в присутствии воды всегда сопровождается полимеризацией тиирана<sup>217</sup>. Причиной этого является нео-

бычайно высокая способность этиленсульфида к полимерным превращениям по катионотропному механизму. Условия для подобных превращений создаются в самом начале реакции при образовании разбавленного раствора HCl. Хлорирование этиленсульфида в присутствии концентрированной соляной кислоты позволяет исключить полимерные превращения и получить 2-хлорэтансульфохлорид с высоким выходом. Однозначность превращений в этом случае обусловлена участием хлористого водорода в процессах раскрытия цикла.

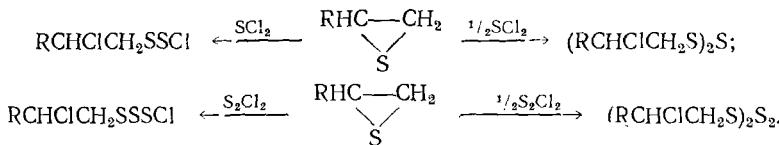


#### д. Реакции с галогенидами неметаллов

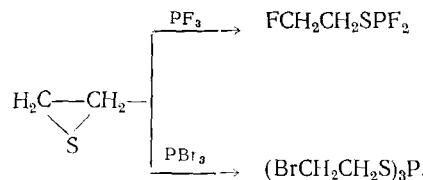
Галогениды серы в неполярных средах гладко взаимодействуют с тиiranами<sup>218, 219</sup>. Так, сульфенхлориды при охлаждении в CCl<sub>4</sub> конденсируются с этилен-, пропилен- и изобутиленсульфидами, образуя соответствующие дисульфиды. По представлениям авторов<sup>218</sup>, в этих реакциях имеет место «аномальное» раскрытие цикла.



В подобных условиях вступают в реакции с тиiranами хлориды серы<sup>219</sup>. В зависимости от соотношения реагентов при взаимодействииmono- и двуххлористой серы с этилен- и пропиленсульфидами образуются ди- и трисульфенхлориды или три- и тетрасульфиды. Этим веществам также приписано строение, соответствующее «аномальному» расщеплению цикла:



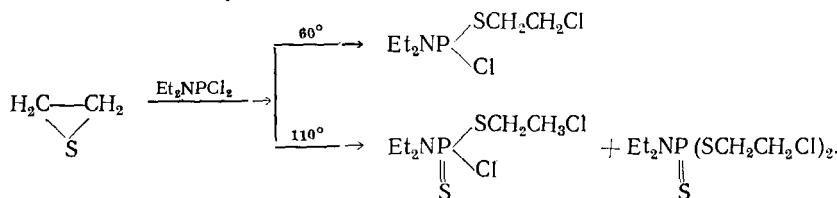
Реакции галогенидов фосфора с тиiranами протекают менее гладко. По патентным данным<sup>220-222</sup>, трехфтористый и трехбромистый фосфор конденсируется с тиiranами, образуя 2-галогеналкантиоловые эфиры:



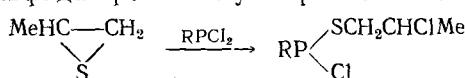
Подобным образом вступают в реакции дибромхлор- и бромдихлорфосфор, а также бромокись фосфора.

Трихлорид фосфора конденсируется с этилен- и пропиленсульфидами только в присутствии хлористого цинка. В зависимости от соотношения реагентов образуются продуктыmono- и диприсоединения<sup>223, 224</sup>. Исчернивающее 2-хлоралкилтиолирование сопровождается полимеризацией тиiranов. Диэтиламидодихлорфосфин без катализаторов при

умеренном нагревании ( $60-70^\circ$ ) вступает в реакцию с тиiranами, образуя небольшие количества продуктов моноприсоединения. При нагревании выше  $100^\circ$  получена смесь ди- и тритиофосфатов.

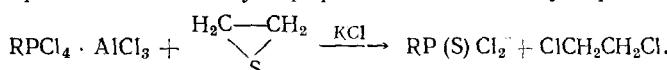


Алкилдихлорfosфины однозначно конденсируются с этилен- и пропиленсульфидом по одной связи  $P-Cl$ <sup>225, 226</sup>. Считают, что раскрытие цикла пропиленсульфида протекает у вторичного атома С.



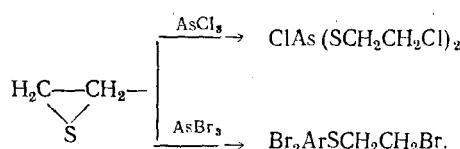
Реакции конденсации тииранов с хлоридами трехвалентного фосфора, по-видимому, имеют ступенчатый характер. Последнее может быть следствием индукторного и слабого мезомерного эффектов 2-хлоралкантиольных групп. Наличие у атома фосфора заместителей с сильным  $+M$ -эффектом (амингруппы) практически исключает возможность конденсации.

Из других соединений фосфора в реакции с этиленсульфидом вовлекали комплексы алкилтетрахлорфосфоров и трихлорида алюминия<sup>227, 228</sup>. Реакция сопровождается десульфированием этиленсульфида:

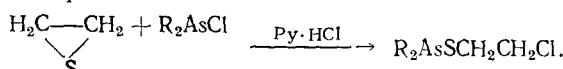


Пентафторид фосфора инициирует полимеризацию тиранов и мономерных продуктов с ними не образует<sup>229, 230</sup>.

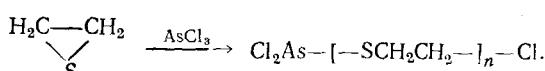
Галогениды мышьяка в разбавленных растворах  $CCl_4$  конденсируются с этиленсульфидом, образуя мономерные продукты с небольшим выходом<sup>231</sup>.



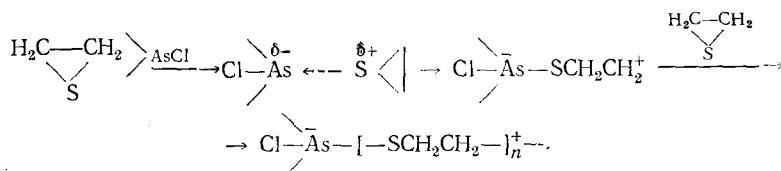
Трифторид мышьяка в этих условиях инициирует полимеризацию этиленсульфида. Диалкилхлорарсины и алкилдихлорарсины конденсируются с этиленсульфидом даже в концентрированных растворах, а при катализе пиридином или его хлоргидратом количественно превращаются в 2-хлорэтилтиоарсиниты<sup>232</sup>:



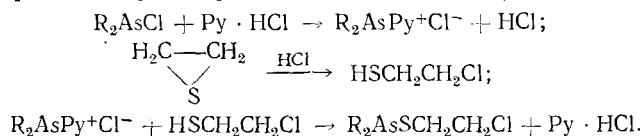
Реакции этиленсульфида с трихлоридом мышьяка в концентрированных растворах даже в присутствии катализаторов приводят к олигомерным продуктам:



Способность хлоридов мышьяка инициировать полимеризацию этиленсульфида возрастает в ряду соединений, характеризующихся уменьшением электронной плотности на атоме мышьяка ( $R_2AsCl < RArAsCl < < Ar_2AsCl < RAsCl_2 < ArAsCl_2$ ). Это позволяет полагать, что полимерные превращения обусловлены в первую очередь прочностью  $3 p_{\pi} - 4 d_{\pi}$ -связывания между атомами серы и мышьяка в реакционном комплексе и низкой реакционной способностью атомов хлора в нем.



Кatalитический эффект хлоргидрата пиридина обусловлен появлением в сфере реакции высокореакционноспособного хлористого водорода и активацией процесса нуклеофильного замещения у атома мышьяка.



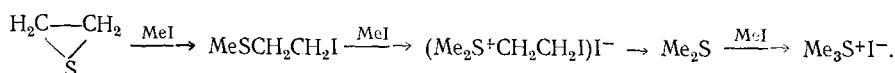
Аналогично хлорарсинам с этиленсульфидом взаимодействуют диалкилизотиоцианарсины<sup>223, 234</sup>. Реакции протекают только в присутствии веществ, способствующих образованию роданводородной кислоты в сфере реакции, что определяет аномальное превращение изотиоцианарсинов в 2-роданэтилтиоарсиниты.



В отличие от галогенидов серы, фосфора и мышьяка, галогенсиланы и изотиоциансиланы не взаимодействуют с этиленсульфидом даже в присутствии катализаторов<sup>235</sup>.

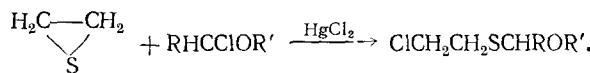
#### е. Реакции с алкилгалогенидами

По данным работы<sup>194</sup>, тетраметилтииран труднее взаимодействует с иодистым метилом, чем ациклические сульфиды. В результате реакции, независимо от природы используемого тирана, образуется триметилсульфонийиодид<sup>46, 236-238</sup>, а не иодид S-алкилэписульфония. Имеющиеся данные позволяют полагать, что первичные продукты реакции нестабильны. Раскрытие их цикла приводит к полимерным превращениям и частичному образованию линейных сульфидов. Последние легко вступают в реакции иодметилирования, что приводит к деструктивным превращениям.



Стиролсульфид при комнатной температуре алкилируется диметилсульфатом<sup>239</sup>. Однако и в этом случае соль эписульфония или мономерный продукт ее расщепления выделены не были. С небольшим выходом выделен лишь 2,5-дифенилдитиан.

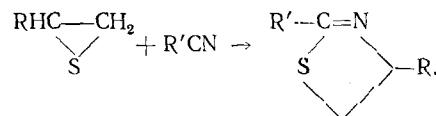
Обычные продукты электрофильного раскрытия циклов этилен- и пропиленсульфидов получены только при взаимодействии последних с  $\alpha$ -хлордиалкиловыми эфирами в присутствии хлорной ртути<sup>240</sup>:



Реакции протекают в мягких условиях. Предполагается «аномальное» расщепление цикла пропиленсульфида  $\alpha$ -хлордиалкиловыми эфирами.

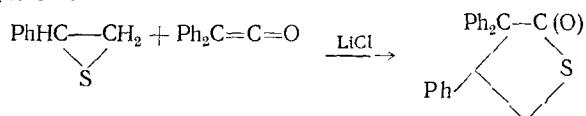
#### ж. Реакции циклоприсоединения эпитиосоединений

Известно несколько примеров рассматриваемой реакции. Нитрилы алифатических кислот и тиираны в присутствии сильных минеральных кислот образуют тиазолины<sup>241</sup>:



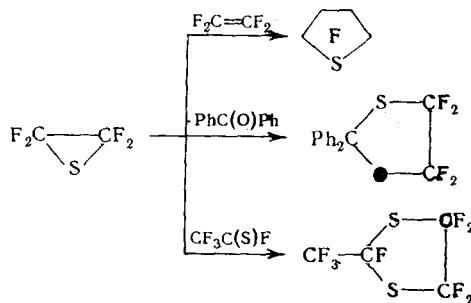
Конденсации протекают стереоспецифично, что свидетельствует о циклоприсоединении через стадию образования  $\pi$ -комплекса молекулы тиирана с катионом иминокарбония. Одновременно с конденсацией протекает полимеризация тииранов, как следствие их катионотропных превращений.

Реакция дифенилкетена со стиролсульфидом в присутствии хлорида лития является следующим примером конденсации тииранов по типу циклоприсоединения<sup>242</sup>:

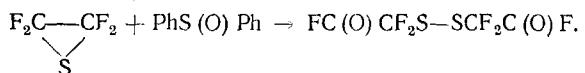


Этиленсульфид и его алифатические производные в условиях этих реакций полимеризуются.

Высокая способность к реакциям циклоприсоединения характерна для тетрафортинирана<sup>170</sup>. Это соединение конденсируется с тетрафортетиленом, образуя октафортитиофан, с бензофенолом — 2,2-дифенилоксатиолан, с фторангидридом тиоуксусной кислоты — 1,3-дитиолан.



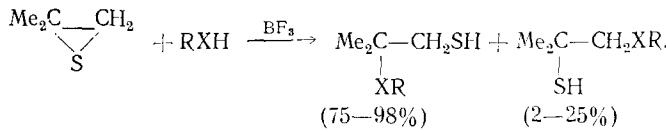
Лишь окись дифенилсульфида вступает в обменные реакции с тетрафортинираном:



### 3. Электрофильные конденсации с нуклеофилами

Конденсации тиiranов со спиртами и тиолами в присутствии трехфтористого бора или эфирата трифторида бора изучались в работах<sup>142, 183-185</sup>. Показано, что изобутилен- и стиролсульфида при взаимодействии с первичными спиртами и тиолами образуют мономерные продукты реакции с выходом 20—40%. Наличие стерических эффектов у нуклеофильного центра приводит к резкому снижению выхода мономерных веществ. Пропилен- и циклогексенсульфиды в этих реакциях полимеризуются.

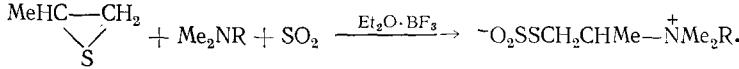
Продукты конденсации изобутиленсульфида со спиртами и тиолами, по данным кондуктометрического титрования, являются смесью веществ с преобладанием изомеров «аномального» строения:



Аналогичные результаты получены и в реакции этанола со стиролсульфидом при катализе серной кислотой<sup>243</sup>.

В последнее время исследованы конденсации этиленсульфида с лауриловым спиртом и ионилфенолами в присутствии катализаторов электрофильных реакций<sup>58</sup>. Установлено, что  $\text{HCl}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  способствуют образованию продуктов 2-меркаптоэтилирования. Однако выход мономерных веществ невысокий и основными являются полимерные продукты.

Описан пример конденсации третичных аминов с пропиленсульфи-дом в присутствии эфирата трифторида бора и сернистого ангидрида<sup>244</sup>:

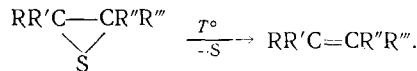


## IV. ДЕСУЛЬФИРОВАНИЕ

Способность к отщеплению серы — одно из характерных свойств эпитиосоединений. Десульфирование обычно протекает при пиролизе, при умеренном нагревании в присутствии металлов, их окислов и оснований.

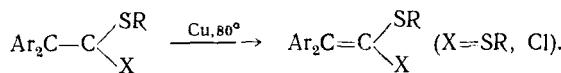
### a. Пиролитическое десульфирование

Термическая стабильность тиiranов существенно зависит от их строения. Наличие электроотрицательных заместителей при С-атомах цикла резко повышает его склонность к отщеплению атома серы. При нагревании легко претерпевают десульфирование тетраарилтираны<sup>243-245</sup>, 2,2-диарил-3,3-диэтилтираны<sup>246</sup>, тетрахлор- и симметричные диарилдихлортираны<sup>247</sup>.



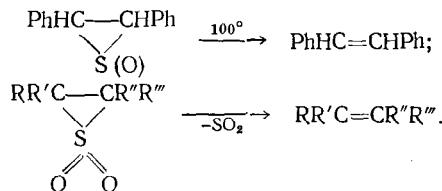
Несколько труднее отщепляют серу монозамещенные тиiranы, в том числе стирол-<sup>151</sup>, циклогексен-<sup>195</sup> и 1,2-октенсульфида<sup>175</sup>.

Особенно легко (и количественно) протекает десульфирование в присутствии медной бронзы<sup>248-250</sup>. Мягкие условия отщепления серы в этом случае позволяют получать даже относительно малостабильные меркаптаты кетенов и их производные<sup>248, 249</sup>:



Менее эффективным десульфурирующим агентом является окись цинка<sup>251</sup>.

Сульфоокиси тииранов превращаются в олефины при нагревании в толуоле<sup>252</sup>. Еще легче расщепляются при нагревании акиленэписульфоны<sup>253-256</sup>.



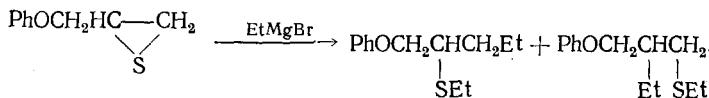
Тиирендиокиси, имеющие более высокую стабильность, чем эписульfonyны, также склонны к отщеплению двуокиси серы<sup>257</sup>.

Проведенные исследования позволяют считать, что пиролитическое десульфирование эпитетиосоединений осуществляется по гомолитическому пути. Деформация гетеросвязей за счет включения электронов цикла в  $\pi$ -сопряженные системы значительно облегчает этот процесс. Легкость гомолиза гетеросвязей тиированного цикла ассоциируется со слабым связующим и разрыхляющим характером  $\sigma$ -связей  $C-S$ .

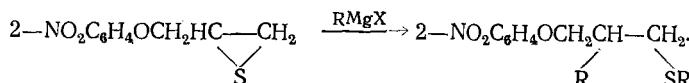
## 6. Десульфирование в процессах нуклеофильного раскрытия эпитетиосоединений

Десульфирование тииранов промотируется основаниями.  $\alpha$ ,  $\beta$ -Эптиоглицидные кислоты и их производные<sup>93, 184</sup>, стильтенсульфид<sup>93</sup> в присутствии оснований отщепляют серу даже при комнатной температуре. В неполярных средах стиролсульфид десульфируется вторичными аминами<sup>151</sup>.

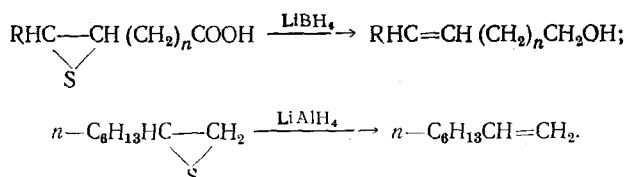
При обработке циклогексен- и замещенных пропиленсульфидов реагентами Гриньара и другими металлоорганическими соединениями в неполярных средах протекает десульфирование тиiranов<sup>174, 238</sup>. Этот процесс стереоспецифичен, что показано на примере реакций *цис*- и *транс*-бутенсульфидов с бутил-литием<sup>238</sup>. В ряде случаев реагенты Гриньара выступают и как алкилирующие агенты по отношению к тиiranам. По данным работы<sup>141</sup> феноксиметилтиiran с этилмагнийбромидом взаимодействуют, образуя смесь продуктов «нормального» и «аномального» строения:



Высшие алкилмагнийбромиды в реакциях с феноксиметилтиираном образуют только вещества «нормального», а с *o*-нитрофеноксиметилтиираном — вещества «аномального» раскрытия тиировановых циклов.



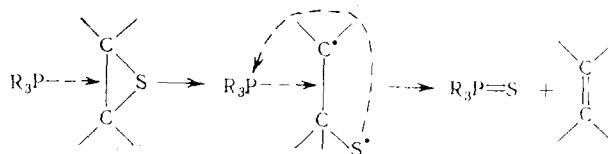
При восстановлении эпитиоалканкарбоновых кислот боргидридом лития<sup>179</sup> и октенсульфида-1,2 алюмогидридом лития<sup>175</sup> также наблюдалось образование алканов:



Последняя реакция имеет место только в неполярных средах. В тетрагидрофуране протекает полимеризация октенэписульфида. Отщепление серы протекает также при взаимодействии эпитетиопроизводных стероидов с высшими алкилксантегонатами<sup>97</sup>. Условия, благоприятствующие течению процессов нуклеофильного десульфирования, а также однотипный характер влияния структурных факторов на процессы пиролитического и нуклеофильного десульфирования свидетельствуют об их гомолитической природе. Раскрытие цикла при нуклеофильном десульфировании протекает, наиболее вероятно, на стадии образования переходных комплексов молекул тирана и нуклеофила в условиях, препятствующих переносу заряда.

### в. Десульфирование фосфитами и фосфинами

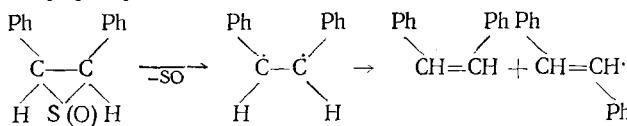
Триалкилфосфиты и фосфины в рассматриваемых реакциях выступают как своеобразные нуклеофильные агенты. Неспособность к диссоциации, низкая полярность и поляризуемость этих агентов и их высокая способность к гомолитическому образованию тиофосфорильной связи определяют однозначное течение процесса. Данные, полученные в работах<sup>46, 176, 238, 258-266</sup>, свидетельствуют о том, что легкость десульфирования зависит в первую очередь от основности нуклеофила. Так, десульфирование триэтилфосфитом протекает только при нагревании (100–110°), а трибутил(трифенил)фосфином — даже при 20°. Скорость реакции мало зависит от полярности растворителя и имеет первый порядок по каждому реагенту. Процесс на 99–100% стереоспецичен. Все это согласуется с гомолитическим механизмом отщепления серы:



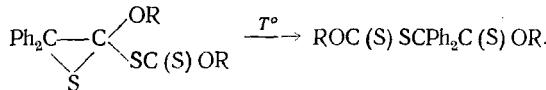
### V. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Свободно-радикальные превращения в большей степени присущи тиранам, содержащим электроотрицательные заместители при С-атомах цикла. Наиболее распространенными превращениями этого типа являются пиролитические синтезы алkenов из эпитетиосоединений. Доказательство свободно-радикальной природы пиролитических превращений тиранового цикла приведено в работе<sup>252</sup>. Термодеструкция окиси *транс*-стильбенэписульфида протекает стереоспецифично с количественным образованием *транс*-стильбена. Пиролиз *цис*-изомера сопровождается рецемизацией. Это свидетельствует о промежуточном образовании бирадикала, склонного к изомеризации с образованием энергетически более

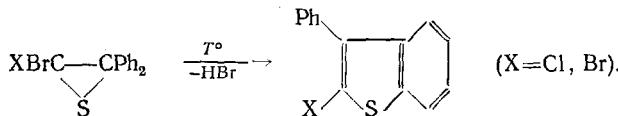
выгодного конформера.



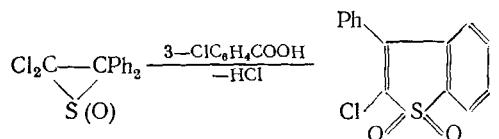
Свободно-радикальная природа пиролитических превращений тиiranов является причиной их необычных реакций. Например, пиролиз 2,2-диарил-3-алокси-3-ксантогентиранов приводит не к олефинам, а к производным меркаптоуксусной кислоты<sup>266</sup>:



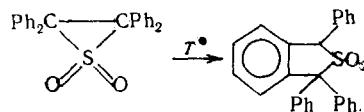
Пиролиз 2,2-диарил-3,3-дихлортииранов сопровождается образованием олефинов. Однако их бромпроизводные претерпевают перегруппировку в производные бензо[b]тиофена с элиминированием HBr<sup>247</sup>:



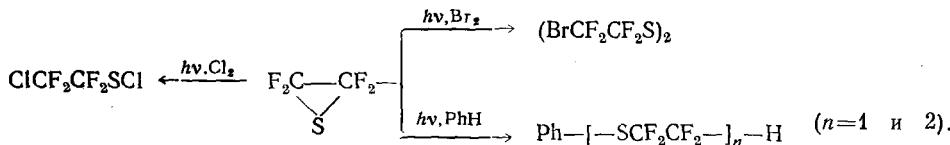
Тииран-тиофеновая перегруппировка имеет место и в окислительных превращениях некоторых эпилитиосоединений<sup>202</sup>.



В приведенных выше примерах гомолитическому разрыву подвергается связь C—S. Известен также пример пиролитического раскрытия цикла по связи C—C. Так, диокись тетрафенилтиирана при нагревании изомеризуется в производное дигидроизотианафтина<sup>267</sup>:



В реакции по свободно-радикальному механизму особенно легко вступают полифтортиираны<sup>170, 268, 269</sup>. При УФ-облучении они легко хлорируются, бромируются и конденсируются с бензолом:



Тетрафтор- и трифторхлортиираны при облучении или при катализе гексафтордиметилдисульфидом (дифтордиазином) полимеризуются и образуют сополимеры с этиленом и пропиленом.

Этиленсульфид и его простейшие гомологи менее склонны к свободно-радикальным превращениям. При радиационном воздействии эти вещества полимеризуются<sup>270, 271</sup>, однако квантовый выход реакций срав-

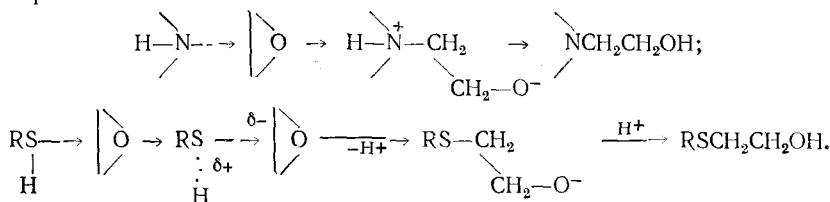
нительно низкий. Радикальные превращения облегчаются в присутствии веществ, способных к образованию комплексов с переносом заряда<sup>272</sup>. Это позволяет считать, что повышенная стабильность этиленсульфида и его алкилзамещенных гомологов в условиях гомолитических превращений является следствием осцилляторных свойств гетеросвязи их циклов, связанных с малой вероятностью разрешения  $n \rightarrow \sigma^*$  переходов неподеленных пар электронов атома серы на разрыхляющие орбитали  $\sigma$ -связи C—S. Подобное явление отмечали при изучении полиалкиленсульфидов, свободно-радикальные превращения которых связаны с разрывом C—C, а не C—S-связей<sup>273</sup>.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное состояние химии эпитетиосоединений в значительной степени обязано развитию сравнительной химии трехчленных гетероциклов. Наиболее интересно сопоставление свойств тиопиановых соединений и их кислородных аналогов, гетероатомы которых имеют одинаковое количество валентных электронов, находящихся в различных энергетических состояниях.

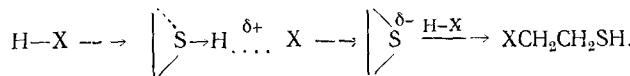
Однозначные представления о соотношении реакционной способности эпокси- и эпитетиосоединений отсутствуют. Однако чаще говорят о близких или несколько меньших скоростях расщепления тирановых циклов по сравнению с оксирановыми. Проведенное нами сопоставление данных, представленных в обзоре, с обобщенными сведениями по химии жидкофазных реакций оксиранов<sup>44, 274</sup> не подтверждает таких представлений и свидетельствует о невозможности однозначного ответа на этот вопрос вне связи с условиями течения процессов. Иллюстрации могут служить следующие примеры.

Как известно, реакции оксиранов с аминами протекают в полярных аprotонных растворителях и особенно легко в воде и спиртах, то есть в условиях, способствующих переходу атома азота в  $sp^3$ -гибридное состояние. Подобное явление имеет место и в некатализируемых реакциях оксиранов с тиолами, течение которых связано с присутствием гидроксисоединений в сфере реакции. В неполярных средах тиолы конденсируются с оксиранами только при основном катализе<sup>275</sup>. Таким образом, одна из особенностей реакций нуклеофильного расщепления оксиранового цикла состоит в необходимости активизации образования переходных комплексов ионного характера, без чего процесс в обычных условиях не протекает.



Тиираны, в отличие от оксиранов, гладко взаимодействуют с аминами и тиолами в неполярных средах без катализаторов, что позволяет говорить о более высоких электрофильных свойствах тииранового цикла по сравнению с оксирановым. Оптимальные условия образования мономерных продуктов конденсации в этих реакциях связаны с созданием условий практически синхронного течения процесса образования ковалентной связи между нуклеофильным атомом и C-атомом цикла с процессом переноса протона к атому серы. Медиатором в гидридном пере-

носе выступают молекулы используемого нуклеофила, благодаря чему избыток последнего повышает выход мономерных продуктов реакции.



Следовательно, в реакциях неактивированного нуклеофильного раскрытия тиiranовых соединения отливаются более низкими энергетическими барьерами течения процессов и более высокой реакционной способностью, чем оксираны. Это вполне естественно, учитывая слабосвязующий и разрыхляющий характер  $\sigma$ -связи C—S.

Соотношение скоростей нуклеофильного раскрытия оксирановых и тиiranовых соединений изменяется в полярных средах. С аминами в диоксане и с тиолами в неполярных средах при основном катализе несколько легче вступают в реакции эпокси соединения. В спиртах раскрытие оксиранового цикла тиолат-анионом протекает количественно даже при отрицательных температурах. Тиiranы в этом случае взаимодействуют при умеренном нагревании. Обращение соотношения реакционной способности в указанных реакциях обусловлено значительно меньшей чувствительностью тиiranовых соединений к сольволизу<sup>276</sup> и невозможностью активации тиiranового цикла путем образования водородных связей. Самы по себе рассмотренные факты крайне интересны, поскольку свидетельствуют об определяющей роли эффектов поляризации в процессах раскрытия цикла эпокси- и эпитиосоединений.

Энергетика переходных состояний, по-видимому, определяет соотношение реакционной способности оксиранов и тиiranов в процессах электрофильного раскрытия. Наиболее отчетливо это проявляется в реакциях рассматриваемых соединений с галогенидами фосфора и мышьяка. Высокие скорости реакций эпокси соединений с галогенидами фосфора и эпитиосоединений с галогенидами мышьяка ассоциируются с возможностью  $(n-1)p_{\pi} - nd_{\pi}$ -взаимодействия между реагирующими молекулами в переходном комплексе. Отклонение от указанного правила сопровождается резким снижением реакционной способности. Этот пример свидетельствует о невозможности однозначной оценки соотношения реакционной способности тиiranов и оксиранов и в процессах электрофильного расщепления.

Следует отметить, что с точки зрения химии трехчленных насыщенных гетероциклов реакционная способность эпитиосоединений представляет особый интерес. Низкая чувствительность к сольволизу, высокая лабильность гетеросвязи и высокая поляризуемость гетероатома тиiranовых соединений позволяют вскрыть даже тонкие особенности эффектов заместителей и влияния структуры реагирующих веществ на реакционную способность и ее характер. Только в химии эпитиосоединений столь многочисленны примеры, когда при взаимодействии с одним и тем же реагентом в зависимости от условий возможны все типы превращений гетероцикла — отщепление гетероатома, конденсация с образованием мономерных веществ и полимеризация. Детальное выяснение природы этого явления безусловно интересно с точки зрения химии трехчленных гетероциклических соединений.

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о еще далеко не раскрытых возможностях синтеза серусодержащих веществ на основе эпитиосоединений. Однако даже известные реакции тиiranов позволяют получать простыми технологическими способами многообразные вещества, представляющие интерес для синтеза физиологически активных и технически ценных соединений. Внедрение этих химически активных

соединений в практику сельского хозяйства, в гидрометаллургические процессы и другие области народного хозяйства позволило бы ограничить применение стабильных веществ, накапливающихся в биосфере и загрязняющих ее.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Фокич, А. Ф. Коломиец, Успехи химии, 44, 306 (1975).
2. Л. А. Коротнева, Е. П. Белоновская, Там же, 41, 150 (1972).
3. Encycloped. Polym. Sci. a. Technology, v. 10, Intersci., N. Y., 1969.
4. Ringopening polymerisation, Dekker, N. Y.—London, 1969.
5. H. G. Buehrer, Chimia, 26, 501 (1972).
6. M. Sepulchre, N. Spassky, P. Sigwalt, Macromol., 5, 92 (1972).
7. P. Dumas, N. Spassky, P. Sigwalt, Macromol. Chem., 156, 55, 65 (1972).
8. Пат. США 3649561 (1972); С. А., 77, 6960 (1972).
9. Пат. США 3337513 (1963); С. А., 67, 82541 (1967).
10. Пат. США 3624052 (1962); С. А., 76, 86888 (1972).
11. Neth. Appl. 6400797 (1963); С. А., 68, 2846 (1965).
12. Бельг. пат. 645691 (1964); С. А., 63, 8518 (1965).
13. Бельг. пат. 648436 (1964); С. А., 63, 13498 (1965).
14. Пат. ФРГ 1194147 (1965); С. А., 63, 5876 (1965).
15. Neth. Appl. 6405917 (1965); С. А., 64, 14395 (1966).
16. Пат. США 3624055 (1972); С. А., 76, 114499 (1972).
17. Пат. США 3222325 (1965); С. А., 64, 8455 (1966).
18. Пат. США 3222326 (1965); С. А., 64, 8457 (1966).
19. Англ. пат. 1036091 (1966); С. А., 65, 13924 (1966).
20. Neth. Appl. 6608767 (1966); С. А., 66, 105827 (1967).
21. Франц. пат. 1470917 (1967); С. А., 67, 83029 (1967).
22. S. Adamesk, B. B. Y. Wood, Rubber Age, N. Y., 96, 581 (1965).
23. Англ. пат. 1092604 (1965); С. А., 68, 22358 (1968).
24. Пат. США 3668060 (1972); С. А., 77, 89979 (1972).
25. Пат. США 2962457 (1960); С. А., 55, 6009 (1961).
26. Франц. пат. 1430154 (1966); С. А., 65, 12390 (1966).
27. P. Sigwalt, in Kinet. Mech. Polyreactions, IUPAC, Int. Symp. Macromol. Chem., Plenary Main Lect., N. Y., 1969, p. 251.
28. И. П. Соломатина, Е. П. Тюрина, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Физиол. опт. акт. полим. в-ва, 1971, 10.
29. J. M. Panajotov, I. V. Berlinova, Macromol. Chem., 154, 139 (1972).
30. Японск. пат. 17733 (1962); С. А., 65, 10687 (1966).
31. P. Hemery, S. Boileau, P. Sigwalt, Europ. Polymer. J., 1971, 1581.
32. A. Gourdenne, Macromol. Chem., 158, 261, 271 (1972).
33. Японск. пат. 7208641 (1972); С. А., 77, 63094 (1972).
34. Франц. пат. 2056487 (1971); С. А., 76, 73504 (1972).
35. Пат. США 3648986 (1969); С. А., 77, 6105 (1972).
36. Японск. пат. 9997 (1962); С. А., 60, 3440 (1964).
37. Пат. ФРГ 1082915 (1960); С. А., 55, 25983 (1961).
38. S. Kaye, Am. J. High Polym., 50, 289 (1949).
39. Пат. США 2225573 (1940); С. А., 35, 2269 (1941).
40. Англ. пат. 810389 (1959); С. А., 54, 2360 (1960).
41. Пат. США 3634457 (1967); С. А., 77, 34211 (1972).
42. Пат. ФРГ 2145390 (1970); С. А., 77, 84508 (1972).
43. Англ. пат. 1008154 (1965); С. А., 64, 503 (1966).
44. A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic compounds, v. 19, Intersci. Publ., N. Y., London, 1964.
45. M. Sander, Chemi. Rev., 66, 297 (1966); перевод: Успехи химии, 37, 433 (1968).
46. C. C. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc., 1949, 262.
47. M. Delepine, Bull. Soc. chim. France, 27, 740 (1920).
48. M. Delepine, P. Jaffaut, Там же, 29, 136 (1921).
49. M. Delepine, S. J. Eschenbrenner, Там же, 33, 703 (1923).
50. M. Ohta, A. Kondo, R. Ohi, Nippon Kagaku Zasshi, 75, 985 (1954); С. А., 51, 14668 (1957).
51. S. Boileau, P. Sigwalt, C. r., 252, 882 (1961).
52. C. S. Marvel, E. D. Weil, J. Am. Chem. Soc., 76, 61 (1945).
53. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, J. Org. Chem., 26, 5116 (1961).
54. Г. И. Браз, ЖХХ, 21, 688 (1951).
55. R. Oda, J. Japan. Chem., 5, 589, 644, 705 (1951); С. А., 49, 166 (1955).
56. R. Oda, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 14, 195 (1952); С. А., 48, 1935 (1954).

57. K. Furukawa, M. Nomura, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 671 (1952); C. A., 49, 1626 (1955).
58. K. Negoro, M. Nagao, Hiroshima Daigaku Hogakubu Kenkun Hokoku, 19, 65 (1971); C. A., 76, 59116 (1972).
59. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, Л. С. Рудницкая, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, 2841.
60. G. Champetier, F. Lucas, С. г., 252, 2782 (1961).
61. Пат. США 3370787 (1963); С. А., 67, 74669 (1967).
62. Бельг. пат. 646285 (1964); С. А., 63, 11798 (1965).
63. P. Cremonesi, Ric. Doc. Tessile, 3, 25 (1966).
64. P. Cremonesi, Там же, 3, 162 (1966).
65. А. Завада, А. Д. Вирник, К. Р. Хомяков, Хим. природн. соед., 2, 437 (1966).
66. Д. Тилакоджасев, М. М. Туляевов, Т. Г. Гафуров, Авт. свид. СССР № 308130 (1968); С. А., 76, 47334 (1972).
67. G. H. Hartzell, J. N. Paige, J. Am. Chem. Soc., 88, 2616 (1966).
68. G. Hesse, E. Reichold, S. Majumdar, Chem. Ber., 90, 2106 (1957).
69. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, Т. И. Федюшина, Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
70. Пат. США 2793225 (1957); С. А., 51, 16515 (1957).
71. Герм. пат. 696774 (1940); С. А., 35, 5909 (1941).
72. М. А. Коршунов, Р. Г. Кузовлева, И. В. Фураева, Пром. синтезы каучука, 7, 7 (1970).
73. E. M. Meade, F. N. Woodward, J. Chem. Soc., 1948, 1894.
74. Т. А. Мастрюкова, В. Н. Однородова, М. И. Кабачник, ЖОХ, 28, 1563 (1958).
75. Пат. США 3211649 (1965); С. А., 64, 510 (1966).
76. Пат. США 3213020 (1965); С. А., 64, 509 (1966).
77. Пат. США 3213023 (1965); С. А., 64, 509 (1966).
78. T. Barr, J. B. Speakmann, J. Soc. Dyers Colourists, 60, 238 (1944).
79. S. Blackburn, H. Phillips, Там же, 61, 203 (1945).
80. C. C. J. Culvenor, W. Dawies, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1946, 1050.
81. C. G. Moore, M. Porter, Там же, 1958, 2062.
82. K. Negoro, T. Watanabe, J. Morishita, Hiroshima Daigaku Kogakubu Kenkun Hokoku, 19, 71 (1971); С. А., 77, 113444 (1972).
83. H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., 69, 2675 (1947).
84. Пат. США 2490984 (1949); С. А., 44, 2550 (1950).
85. Пат. США 2497422 (1950); С. А., 44, 4025 (1950).
86. W. Reppe, Ann., 601, 127 (1956).
87. E. P. Adams, F. 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.
88. F. Asinger, A. Saus, Justus Liebigs Ann. Chem., 753, 151 (1971).
89. Пат. США 3111541 (1963); РЖХим, 1965, 16Н383.
90. Л. А. Калуцкий, А. Ф. Коломиец, Н. К. Близнюк, С. Л. Варшавский, Авт. свид. СССР № 191543 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 4, 25.
91. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, Л. С. Рудницкая, В. И. Шевченко, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, 660.
92. N. V. Schwartz, J. Org. Chem., 33, 2895 (1968).
93. C. C. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc., 1949, 278.
94. C. C. J. Culvenor, W. Davies, Austral. J. Sci. Research, Ser. A, 1, 236 (1948).
95. A. M. Creighton, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1960, 1024.
96. S. M. Idbal, L. N. Owen, Там же, 1960, 1030.
97. J. F. McGhie, W. A. Ross, F. J. Jolietti, Chem. Ind., 1964, 460.
98. М. Г. Линькова, А. М. Орлов, О. В. Кильдышева, И. Л. Кнуянц, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, 1148.
99. Японск. пат. 23253 (1962); С. А., 60, 3158 (1964).
100. Пат. ФРГ 2114124 (1971); С. А., 76, 60701 (1972).
101. Франц. пат. 1435307 (1966); С. А., 65, 17085 (1966).
102. Англ. пат. 1034346 (1966); С. А., 65, 13898 (1966).
103. Англ. пат. 1040935 (1966); С. А., 65, 20245 (1966).
104. Neth. Appl. 6608767 (1966); С. А., 66, 105827 (1967).
105. Англ. пат. 1092604 (1967); С. А., 68, 22358 (1968).
106. Пат. США 3649561 (1972); С. А., 77, 6960 (1972).
107. Японск. пат. 17733 (1962); С. А., 65, 10687 (1966).
108. J. Durden, U. Stansbury, W. Catlette, J. Am. Chem. Soc., 82, 3082 (1960).
109. В. С. Эталис, Л. Н. Гробов, Г. А. Разуваев, ДАН, 140, 623 (1961).
110. Г. А. Разуваев, В. С. Эталис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, 33, 1366 (1963).
111. Г. А. Разуваев, В. С. Эталис, Л. Н. Гробов, Там же, 32, 994 (1962).
112. В. С. Эталис, Л. Н. Гробов, Г. А. Разуваев, Там же, 32, 2940 (1962).
113. Пат. США 3687976 (1972); С. А., 77, 152831 (1972).

114. Neth. Appl. 6506490 (1965); C. A., 64, 15843 (1966).
115. Англ. пат. 1092610 (1967); C. A., 68, 21823 (1968).
116. Англ. пат. 1135800 (1965); C. A., 70, 47278 (1969).
117. Франц. пат. 1515077 (1965); C. A., 70, 96782 (1969).
118. Франц. пат. 1505715 (1965); C. A., 70, 19908 (1969).
119. Пат. США 3409635 (1963); C. A., 70, 20047 (1969).
120. J. Durden, H. Stansbury, W. Catlette, J. Org. Chem., 26, 836 (1961).
121. Пат. США 3213108 (1965); C. A., 64, 3483 (1966).
122. Франц. пат. 1390207 (1965); C. A., 63, 1768 (1965).
123. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Хим. гетероцикл. соед., 1967, 223.
124. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Авт. свид. СССР № 176397 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 22, 27.
125. А. П. Синеоков, В. С. Кутырева, Хим. гетероцикл. соед., 1971, 1651.
126. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Л. С. Андрианова, Авт. свид. СССР № 204585 (1965); Бюлл. изобр., 1967, № 1.
127. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, ДАН, 178, 376 (1968).
128. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., 11Б, 144 (1969).
129. Г. П. Белоновская, Л. А. Коротнева, Ж. Д. Чернова, Ю. П. Кузнецова, В кн. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», Л., 1970, стр. 71.
130. Ж. Д. Чернова, А. И. Кольцов, Г. П. Белоновская, Л. С. Ачдианова, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., 14Б, 521 (1972).
131. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 14Б, 543 (1972).
132. Герм. пат. 631026 (1936); C. A., 31, 6008 (1936).
133. N. F. Albertson, R. O. Clinton, J. Am. Chem. Soc., 67, 1222 (1945).
134. R. O. Clinton, V. J. Salvador, S. C. Laskowski, Там же, 70, 950 (1948).
135. H. Gilmann, L. A. Woods, Там же, 67, 1843 (1945).
136. B. Hansen, Acta chem. scand., 11, 537 (1957).
137. B. Hansen, Там же, 13, 151 (1959).
138. H. R. Snyder, J. Stewart, J. Ziegler, J. Am. Chem. Soc., 69, 2672 (1947).
139. S. D. Turk, R. P. Louthan, R. L. Cobb, J. Org. Chem., 29, 974 (1964).
140. R. L. Jacobs, R. D. Schuetz, Там же, 26, 3472 (1961).
141. H. Takeda, Yakugaku Zasshi, 92, 1117 (1972); C. A., 77, 164335 (1972).
142. J. M. Stewart, J. Org. Chem., 28, 596 (1963).
143. J. M. Stewart, Там же, 29, 1655 (1964).
144. Англ. пат. 823482 (1959); C. A., 54, 9956 (1960).
145. A. Oddon, J. Wylde, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1603.
146. N. S. Isaacs, Canad. J. Chem., 44, 395 (1966).
147. Ф. Ю. Рачинский, Н. М. Славачевская, Д. В. Иоффе, ЖОХ, 28, 2998 (1958).
148. R. J. Wineman, M. H. Gollis, J. C. James, J. Org. Chem., 27, 4222 (1962).
149. Франц. пат. 1504888 (1966); C. A., 70, 19909 (1969).
150. Пат. США 3231617 (1966); C. A., 64, 9594 (1966).
151. C. O. Guss, D. L. Chamberlain, J. Am. Chem. Soc., 74, 1342 (1952).
152. D. D. Reynolds, M. K. Massard, D. L. Fields, J. Org. Chem., 26, 5109 (1961).
153. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, Там же, 26, 5111 (1961).
154. Ю. К. Юрьев, Л. С. Герман, Изв. МГУ. Сер. физ.-хим., 1956, 197.
155. Ю. К. Юрьев, С. В. Дятловицкая, ЖОХ, 27, 1787 (1957).
156. Ю. К. Юрьев, С. В. Дятловицкая, Л. Г. Булавин, Там же, 27, 3271 (1957).
157. К. Ю. Новицкий, Ю. К. Юрьев, А. Ф. Олейник, Там же, 33, 65 (1963).
158. Л. Г. Булавин, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2103.
159. Л. Г. Булавин, ЖФХ, 7, 2086 (1971).
160. Л. Г. Булавин, Там же, 7, 2604 (1971).
161. E. D. Bergmann, A. Kaluszyn, Rec. trav. chim., 78, 289 (1959).
162. H. M. Woodburn, B. G. Pautler, J. Org. Chem., 19, 863 (1954).
163. J. R. Schmolka, P. E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 79, 4716 (1957).
164. J. W. Haefele, R. W. Brode, Amer. Parfum. and Aromatics, 75, 39 (1960).
165. Е. В. Кузнецова, А. И. Ситникова, Авт. свид. СССР, № 148406 (1962); РЖХим., 1963, ЗН272.
166. Пат. США 3369019 (1963); C. A., 69, 43938 (1968).
167. Пат. США 2323409 (1943); C. A., 38, 212 (1944).
168. Пат. США 2442957 (1948); C. A., 42, 7328 (1948).
169. Пат. США 2453333 (1948); C. A., 43, 1799 (1949).
170. W. R. Brasen, H. N. Gripps, C. G. Bottonley, M. W. Farlow, C. G. Krespan, J. Org. Chem., 30, 4188 (1965).
171. Франц. пат. 1459812 (1964); C. A., 67, 22726 (1967).
172. M. Mousseron, M. Canet, Bull. Soc. chim. France, 18, 792 (1951).
173. M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, Там же, 19, 1042 (1952).

174. F. G. Bordwell, H. M. Andersen, B. M. Pitt, J. Am. Chem. Soc., 76, 1082 (1954).  
 175. C. G. Moore, M. Porter, J. Chem. Soc., 1958, 2062.  
 176. R. L. Jacobs, R. D. Schuetz, J. Org. Chem., 26, 3472 (1961).  
 177. G. K. Helmkamp, N. Schnautz, Tetrahedron, 2, 304 (1958).  
 178. A. M. Creighton, L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1960, 1024.  
 179. J. F. McGhie, B. A. Ross, F. J. Juliett, B. C. Girmwood, G. Usher, W. M. Waldrom, Chem. and Ind., 1962, 1980.  
 180. J. M. Lalaucette, M. Laliberte, Tetrahedron Letters, 1973, 1401.  
 181. Sh. Matsumura, T. Nagai, N. Tokura, Там же, 1966, 3929.  
 182. H. R. Snyder, W. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 70, 217 (1948).  
 183. Н. И. Делягина, Е. Я. Петрова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, 376.  
 184. М. Г. Линькова, Докт. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.  
 185. W. Davies, W. E. Savige, J. Chem. Soc., 1950, 317.  
 186. W. Davies, W. E. Savige, Там же, 1951, 774.  
 187. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, ЖОХ, 33, 3638 (1963).  
 188. A. Oddon, J. Wyld, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1607.  
 189. E. Kamejana, N. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1244 (1972).  
 190. J. M. Stewart, H. P. Cordts, J. Am. Chem. Soc., 74, 5880 (1952).  
 191. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, Т. И. Федюшина, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, 670.  
 192. K. Furukawa, R. Odo, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univer., 30, 50 (1952); С. А., 47, 3661 (1953).  
 193. K. Furukawa, M. Nomura, R. Odo, J. Chem. Soc. Japan, 56, 189 (1953).  
 194. A. Y. Merrill, P. P. Perkins, J. Am. Chem. Soc., 51, 3508 (1929).  
 195. M. Mousseron, M. Bousquet, O. Maret, Bull. Soc. chim. France, 1948, 84.  
 196. G. Hesse, E. Reihold, S. Majumdar, Chem. Ber., 93, 1129 (1960).  
 197. D. S. Dittmer, C. C. Levy, J. Org. Chem., 30, 636 (1965).  
 198. B. B. Jarvis, S. D. Dutkey, H. L. Ammon, J. Am. Chem. Soc., 94, 2136 (1972).  
 199. E. E. van Tamelen, Там же, 73, 3444 (1951).  
 200. И. М. Слободин, С. С. Альтман, К. Д. Таммик, Произв. смаз. матер., 5, 58 (1959).  
 201. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, Т. И. Федюшина, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, 2126.  
 202. L. Thijis, J. Strating, B. Zwanenburg, Rec. trav. chim., 391, 1345 (1972).  
 203. Пат. США 2212141 (1940); С. А., 35, 463 (1941).  
 204. K. Takeda, T. Komeno, J. Kawanami, Chem. Farm. Bull. (Tokyo), 8, 621 (1960); С. А., 55, 12451 (1960).  
 205. T. Komeno, Там же, 8, 672 (1960); С. А., 55, 17685 (1960).  
 206. С. З. Ивин, ЖОХ, 28, 177 (1958).  
 207. С. З. Ивин, Там же, 22, 267 (1952).  
 208. Н. К. Близнюк, А. Ф. Коломиец, Р. В. Стрельцов, С. Л. Варшавский, Авт. свид. СССР № 249370 (1966); РЖХим., 1970, 16Н741.  
 209. К. А. Петров, Г. А. Сокольский, ЖОХ, 27, 2711 (1957).  
 210. E. P. Adams, K. N. Ayad, F. P. Doyle, J. Chem. Soc., 1960, 2665.  
 211. Англ. пат. 819688 (1960); С. А., 54, 8849 (1960).  
 212. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, ЖОХ, 34, 1954 (1964).  
 213. H. Ringsdorf, C. G. Overberger, Macromol. Chem., 1961, 1418.  
 214. Пат. США 2774794 (1956); С. А., 51, 7400 (1957).  
 215. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, ЖОХ, 34, 1948 (1964).  
 216. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, J. Org. Chem., 27, 1942 (1962).  
 217. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, Н. К. Близнюк, Р. Н. Голубева, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, 2124.  
 218. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, ЖОХ, 34, 2347 (1964).  
 219. Г. Ю. Эпштейн, И. А. Усов, С. З. Ивин, Там же, 34, 1951 (1964).  
 220. Пат. США 2862949 (1958); РЖХим., 1960, № 23, 93376.  
 221. Пат. США 2866809 (1958); С. А., 53, 19879 (1959).  
 222. Пат. США 2866808 (1958); С. А., 53, 12176 (1959).  
 223. О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 1255.  
 224. О. Н. Нуретдинова, Л. З. Никонова, Там же, 1965, 1125.  
 225. О. Н. Нуретдинова, Там же, 1965, 1901.  
 226. С. З. Ивин, И. Д. Шелакова, ЖОХ, 35, 1220 (1965).  
 227. Л. Е. Дмитриева, С. З. Ивин, К. В. Караванов, В сб. Химия орг. соед. фосфора. Изд-во АН СССР, Л., 1967, стр. 1557.  
 228. К. В. Караванов, С. З. Ивин, В. В. Луценко, ЖОХ, 35, 737 (1965).  
 229. J. K. Stille, J. A. Empen, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 6, 619 (1965).  
 230. J. K. Stille, J. A. Empen, J. Polymer Sci., 5, A-1, 273 (1967).  
 231. Г. Ю. Эпштейн, С. З. Ивин, ЖОХ, 34, 2355 (1964).  
 232. А. Ф. Коломиец, Г. С. Левская, Н. К. Близнюк, Авт. свид. СССР № 196823 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 12, 21.

233. А. Ф. Коломиц, Г. С. Левская, Н. К. Близнюк, Авт. свид. СССР № 192809 (1966);  
Бюлл. изобр., 1967, № 6, 24.
234. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиц, Г. С. Левская, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, 406.
235. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиц, Ю. Н. Студнев, А. И. Рапкин, Там же, 1974, 2348.
236. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, J. Org. Chem., 25, 1754 (1960).
237. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, Там же, 29, 3258 (1964).
238. R. D. Schuetz, R. L. Jacobs, Там же, 26, 3467 (1961).
239. A. Noshay, C. C. Price, J. Polymer Sci., 54, 533 (1961).
240. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, 927.
241. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt, J. R. Lowell, J. Am. Chem. Soc., 88, 1030 (1966).
242. O. Yoshiki, M. Toru, Y. Kiyoshi, A. Toshio, Tetrahedron Letters, 1969, 259.
243. H. Staudinger, J. Siegwalt, Helv. chim. acta, 3, 833 (1920).
244. A. Schönberg, Ber., 58, 1793 (1925).
245. A. Schönberg, A. Fatten, A. Sammour, J. Am. Chem. Soc., 79, 6020 (1957).
246. G. P. Hagen, R. M. Burgison, J. Am. Pharm. Assoc., 39, 7 (1950).
247. D. Seyferth, W. Tronich, K. S. Marmor, J. Org. Chem., 37, 1537 (1972).
248. A. Schönberg, L. V. Varga, Ann., 483, 176 (1930).
249. A. Schönberg, L. V. Varga, Ber., 64, 1390 (1931).
250. D. J. Pettitt, G. K. Helmkamp, J. Org. Chem., 28, 2932 (1963); 29, 2702 (1964).
251. S. Kambara, K. Okita, S. Tayima, Chem. High Polymers, 5, 376 (1948).
252. K. Kondo, M. Matsumoto, A. Negishi, Tetrahedron Letters, 1972, 2131.
253. G. Opitz, K. Fischer, Angew. Chem., 77, 41 (1965).
254. L. V. Varga, E. Kovacs, Ber., 75, 794 (1942).
255. L. A. Carpiño, R. N. Rynbrandt, J. Am. Chem. Soc., 88, 5682 (1960).
256. L. A. Pagquette, L. S. Wittenbrook, Chem. Commun., 1966, 471.
257. L. A. Carpiño, L. Y. McAdams, J. Am. Chem. Soc., 87, 5804 (1965).
258. N. P. Neureiter, F. G. Bordwell, Там же, 81, 578 (1959).
259. R. D. Schuetz, R. L. Jacobs, J. Org. Chem., 23, 1799 (1958).
260. R. E. Davies, Там же, 23, 1768 (1958).
261. M. J. Boskin, D. B. Denney, Chem. a. Ind., 1959, 330.
262. M. J. Boskin, Diss. Abstr., 20, 4273 (1960).
263. D. B. Denney, M. J. Boskin, J. Am. Chem. Soc., 82, 4736 (1960).
264. J. E. Christensen, L. Goodmann, Там же, 83, 3827 (1961).
265. Пат. США 2950337 (1960); С. А., 55, 1440 (1961).
266. A. Schönberg, W. Knoefel, E. Frese, K. Praefcke, Chem. Ber., 103, 949 (1970).
267. H. Klosterziel, H. J. Backer, Rec. trav. chim., 71, 1235 (1952).
268. Англ. пат. 949374 (1962); С. А., 60, 5460 (1963).
269. Пат. США, 3136744 (1964); С. А., 61, 4312 (1964).
270. E. Ch. Sabatino, Diss. Abstr., 24, 4408 (1964).
271. K. Ueno, H. Tsukamoto, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polym. Sci., B5, 395 (1967).
272. S. Suga, T. Hakajima, Nippon Kagaku Kaishi, 1972, 4779.
273. В. А. Закревская, Е. Е. Томашевский, Высокомол. соед., 8, 1295 (1966).
274. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Гос. научно-техн. изд. хим. лит., М., 1961.
275. Л. А. Калуцкий, Н. К. Близнюк, А. Ф. Коломиц, Авт. свид. СССР № 215965 (1967);  
Бюлл. изобр., 1968, № 14, 26.
276. R. Ketcham, V. P. Shah, J. Chem. Eng. Data, 11, 106 (1966).