

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 алкенисульфидов и превращениях, приводящих к отщеплению серы с образованием алкенов. Обсуждаются механизмы раскрытия тирановых циклов, приводится сравнительная характеристика реакционной способности О- 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 металлдобывающей промышленности. В этом аспекте химия тиранов представляет неограниченные возможности. Достаточно отметить, что разработанные в последние годы методы синтеза эпитиосоединений основаны на использовании хлоридов серы, сероуглерода, сероокиси углерода, сульфидов металлов и других простых соединений серы¹.

В отличие от оксиранов, химия которых тесно связана с крупнотоннажным производством разнообразных веществ и материалов, тираны 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 тиранов, ставшие самостоятельной областью исследований²⁻⁴.

Наиболее значительные успехи в синтезе высокомолекулярных соединений (ВМС) на основе тиранов были достигнуты после открытия высокой иницирующей способности в этих процессах органических и неорганических соединений металлов подгруппы цинка. С использованием катализаторов этого типа разработаны способы стереоспецифичной полимеризации рацемических тиранов⁵⁻⁸, способы получения эластомерных гомо- и сополимеров⁹⁻¹⁹, термопластичных волокнообразующих ВМС²⁰, латексов, подобных латексам каучуков²¹. Полимеры, пригото-

* Серусодержащие гетероаналоги производных циклопропана называют также эпитиоалканами, алкенисульфидами, тиранами (см. ¹).

ленные этими способами, легко вулканизируются серой²², хорошо перерабатываются отливкой или прессованием^{23, 24}; полученные изделия характеризуются устойчивостью к агрессивным средам, растворителям, свету, обладают высокими механическими свойствами. Эластомерные полиалкиленсульфиды хорошо совулканизируются с каучуками^{25, 26}. Образующиеся совулканизаты обладают низкой лабуксаемостью в органических растворителях и повышенной светостойкостью.

Широко изучены различные методы анионной и катионной полимеризации тиранов²⁷⁻³¹, их сополимеризации с другими мономерами³²⁻³⁵, позволяющие получать ВМС с практически ценными свойствами. Показана также возможность придания водоотталкивающих свойств и повышения светостойкости материалов из синтетических и природных полимеров путем прививки к ним полиалкиленсульфидов. Приведенный далеко не полный перечень установленных областей использования полимеризационной способности тиранов свидетельствует об их возможном внедрении в практику ближайшего будущего.

Значительно меньше исследована возможность непосредственного применения тиранов. В ряду рассматриваемых соединений известны вещества с высоким немацидным действием³⁶, инсектицидными³⁷, бактерицидными³⁸⁻⁴⁰, гербицидными⁴¹ 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 действие⁴². Неприятный запах позволяет применять некоторые тираны для одоризации газов и ядовитых жидкостей⁴³.

Более перспективным представляется использование эпитиосоединений в качестве полупродуктов синтеза антикоррозионных 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 тиранов с разнообразными соединениями электрофильного и нуклеофильного характера. Появились первые количественные и полуколичественные определения реакционной способности тиранов. Широкое привлечение физико-химических методов для доказательства строения продуктов превращений позволили поновому оценить особенности реакций раскрытия тирановых циклов. По этим причинам доступные советскому читателю последние обзоры по химии тиранов^{44, 45} уже не отражают современного состояния вопроса. В данной статье предпринята попытка систематизации и критической оценки известных сведений о реакционной способности эпитиоалканов.

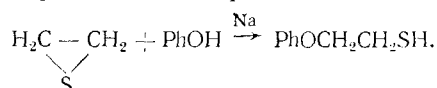
II. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ

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.

а. Реакции с гидроксисоединениями

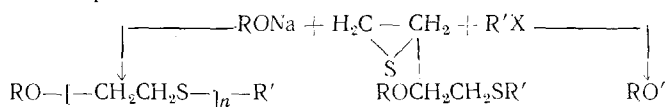
Попытки ввести воду и этанол в реакцию с пропиленсульфидом без катализаторов привели к получению сложной смеси олигомерных продуктов⁴⁶. Раскрытие цикла имело место лишь в жестких условиях (100°). Энергичнее взаимодействуют этилен- и пропиленсульфиды с водой и спиртами в присутствии различных щелочных агентов⁴⁷⁻⁵⁴, 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 тиранов со спиртами в присутствии оснований и с алкоголями щелочных металлов не образуются.

Фенолят натрия, по данным авторов⁵⁵⁻⁵⁷, конденсируется с этиленсульфидом, образуя 2-феноксипропан-2-тиол:

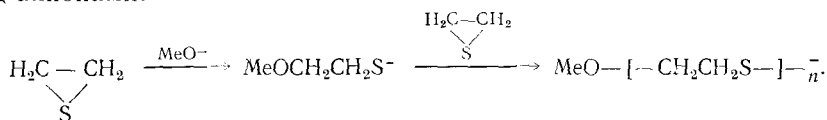


Однако в последнее время показано⁵⁸, что полимерные превращения являются основными и в этом случае, а мономерные продукты образуются в крайне малых количествах.

Некоторые представления о характере процессов нуклеофильного раскрытия тирановых циклов гидроксисоединениями можно составить из данных по изучению конкурентных реакций в системах алкоколятов (фенолятов) натрия — этиленсульфид — электрофильный реагент⁵⁹. 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-метоксипропан-2-тиола.



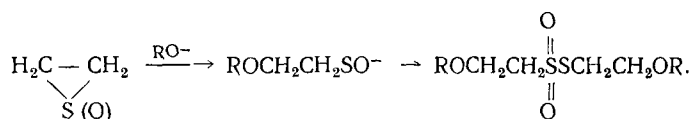
В присутствии таких сильных электрофилов, как алкилгалогениды аллильного типа, превращения в системах приводят к мономерным продуктам и полные эфиры моноэтиленгликоля образуются с выходом до 50%. На основе этих данных сделано предположение, что в малополярных средах электрофильные свойства этиленсульфида и алкилгалогенидов аллильного типа сопоставимы. Результаты работы⁵⁹ свидетельствуют о том, что полимерные превращения тиранов в реакциях с гидроксисоединениями при щелочном катализе обусловлены образованием тиолат-анионов, более реакционноспособных по сравнению с алкоксид-анионами:



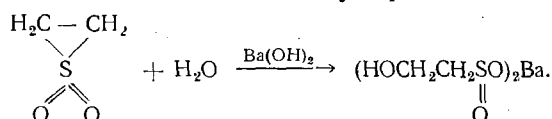
Способность гидроксилсодержащих соединений к сравнительно легкому расщеплению тирановых циклов используют для прививки полиэтилен- и полипропиленсульфидов к хлопку, целлюлозе, бумаге и другим

подобным материалам с целью придания им светостойкости, водоотталкивающей способности и т. д.⁶⁰⁻⁶⁶

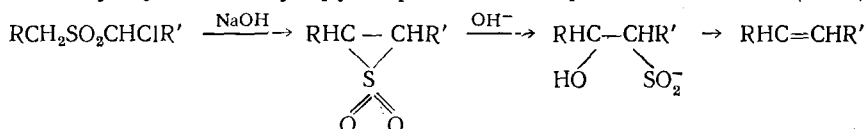
В отличие от тиранов, эписульфоксиды и эписульфоны расщепляются гидроксильными соединениями до мономерных продуктов. Этиленэписульфоксид при нагревании с водой и спиртами взаимодействует по уравнению⁶⁷:



В присутствии гидроокиси бария в мягких условиях протекает гидролитическое расщепление цикла эпипропиленсульфона⁶⁸:

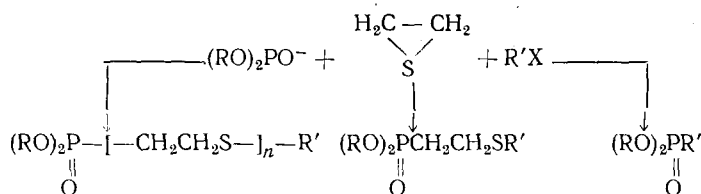


Аналогичным образом в присутствии гидроокисей натрия и калия превращаются разнообразные алкиленэписульфаты, являющиеся промежуточными продуктами перегруппировки Рамберга — Бекланда (см.¹):

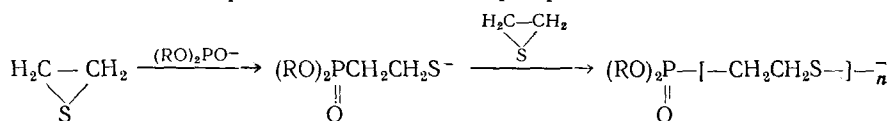


б. Реакции с фосфитами

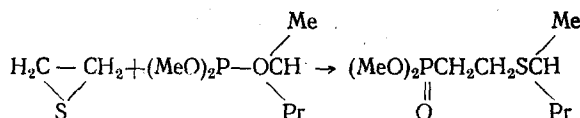
Кислотность диалкилфосфитов почти на два порядка выше, чем спиртов. Несмотря на это, реакции натрийдиалкилфосфитов с этиленсульфидом приводят только к полимерным продуктам⁶⁹. Полимеризация протекает также при обработке смеси диалкилфосфита и этиленсульфида алкоголями натрия. В присутствии алкилгалогенидов полимеризационные процессы подавляются. В системе конкурентных реакций между диалкилфосфитом, этиленсульфидом и алкилгалогенидом направление процесса определяется соотношением реакционной способности электрофилов.



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

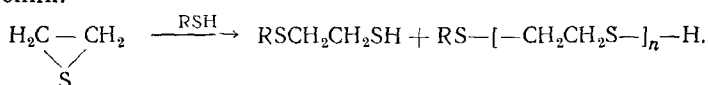


Триалкилфосфиты в сравнительно мягких условиях десульфировать эпитиосоединения (см. ниже). Однако фосфиты с вторичными алкильными группами, по патентным данным ⁷⁰, вступают в реакции раскрытия тиранового цикла:



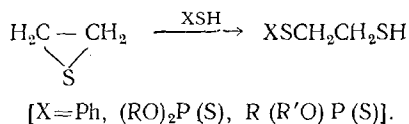
в. 2-Меркаптоалкилирование тиоловых соединений

Расщепление тиранового цикла тиоловыми соединениями протекает даже при отсутствии катализаторов. Условия реакции определяются природой нуклеофила и эпитиосоединения. По данным ⁷¹, 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 ⁴⁶. Согласно более позднему сообщению ⁷², 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 ⁷³. В подобных условиях вступают в реакции тиофенол ⁷², диалкилдитиофосфорные, тио- и дитиофосфоновые кислоты с образованием мономерных продуктов реакции ⁷⁴⁻⁷⁷:

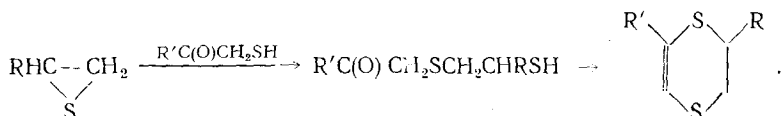


Таким образом, однозначные превращения в некатализируемом процессе имеют место лишь в реакциях тиранов с высоконуклеофильными тиолами. Относительно мягкие условия рассматриваемых превращений позволяют прививать этиленсульфид к волокнам шерсти, волосам человека и животных ^{78, 79}. Реакции в последнем случае протекают по цистеинильным фрагментам белковых молекул.

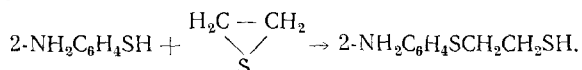
Конденсации тиранов с тиолами промотируются основаниями. С гидросульфидами натрия и калия в мягких условиях взаимодействуют пропилен-, циклогексен- и 1-октенсульфиды ^{46, 80, 81}. Эпитиохлоргидрин в этой реакции, подобно эпихлоргидрину, образует полимерные продукты ⁸². Эпитиосоединение оказалось менее реакционноспособным, чем кислотородный аналог. При умеренном нагревании, в присутствии метилата или этилата натрия, алифатические тиолы конденсируются с этилен-, изобутилен- и циклогексенсульфидом ^{46, 73, 83-85}. Выход продуктов меркаптоалкилирования при стехиометрических соотношениях реагентов не превышает 40—50% и может быть повышен до 75% при использовании двукратного избытка тиола ⁸³. Аналогичные результаты получены в реакциях пропиленсульфида ^{86, 87}, ω-меркаптопропиленсульфида и его аце-

тильного аналога⁸⁷. Количество катализатора не оказывает сильного влияния на выход продуктов реакции.

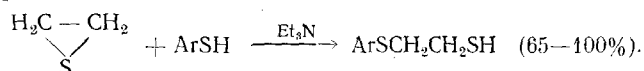
В присутствии алкоголятов щелочных металлов в реакции с тиранами вводили первичные, вторичные и третичные алифатические тиолы. Установлено снижение выхода продуктов конденсации с увеличением стерических эффектов у меркапто-группы⁴⁶. 2-Алкоксиалкантиолы реагируют с тиранами так же легко, как и другие первичные тиолы^{83, 85}. α -Меркаптокетоны при взаимодействии с тиранами образуют продукты 2-меркаптоалкилирования, которые в условиях реакции циклизуются в производные 2,3-дегидродитиана-1,4⁸⁸.



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



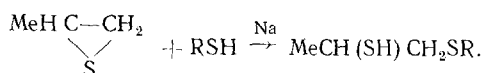
В присутствии триэтиламина с этиленсульфидом при 40—50° конденсируются тиофенол, его галоген-, метил- и метоксизамещенные гомологи⁹⁰:



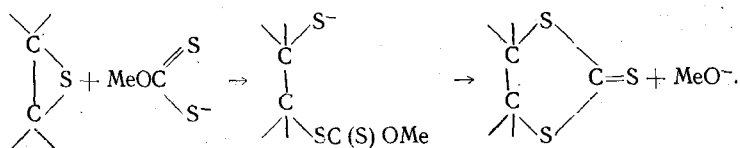
При эквимольных соотношениях реагентов мономерные продукты количественно образуются при использовании стерически незатрудненных тиофенолов⁹¹. Количественное 2-меркаптоэтилирование алифатических тиолов и орто-замещенных тиофенолов протекает лишь при избытке (100—200%) исходного тиола. Конденсация этиленсульфида 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 этилена⁹¹. 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^{84, 87, 92}. Показано, что изобутиленсульфид расщепляется в основном по правилу Красуского у наиболее гидрогенизованного атома углерода⁸⁴. Однако в небольших количествах (до 4%) образуются и продукты «аномального» строения — первичные тиолы. Пропиленсульфид с тиолами взаимодействует также по правилу Красуского⁸⁷. Этот вывод подтвержден в более позднем сообщении⁹², в котором строение продукта конденсации доказано методами ГЖХ и ЯМР.



Своеобразные превращения установлены в реакциях тиранов с солями тио- и дитиоугольных кислот. Метилксантогенат калия количественно превращает циклогексенсульфид в циклогексенил-1,2-тритиокарбонат^{80, 93}. Реакция протекает через стадию раскрытия цикла по схеме:



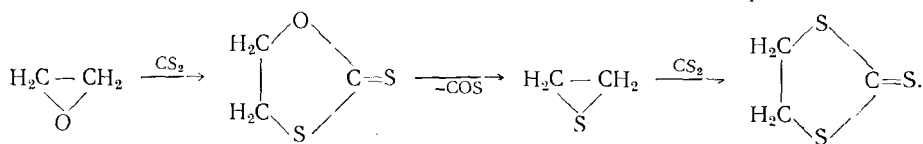
В полярных средах расщепление тиранового и оксиранового циклов ксантогенатами протекает одинаково легко. В связи с этим окиси олефинов и эпитиосоединения при взаимодействии с сероуглеродом и щелочами в метаноле образуют одни и те же продукты — тритиокарбонаты^{80, 93–97}. С увеличением размеров алкильной группы в ксантогенате выход продукта конденсации снижается вследствие побочных превращений. Уже в реакции этилксантогената с окисями стероидов наряду с тритиокарбонатами в небольших количествах образуются неопредельные соединения, а в реакции с бутилксантогенатом последние являются единственными продуктами⁹⁷. Образование алкенов связано, по-видимому, со стерическими эффектами в процессе раскрытия тиранового цикла. При взаимодействии с метилксантогенатом даже легко десульфурющиеся производные тиоглицидных кислот гладко превращаются в тритиокарбонаты⁹⁸.

Образование тритиокарбонатов не является единственным путем превращений в реакциях тиранов 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 тиранами ксантогенатные группы с полимерной матрицы не отщепляются⁹⁹.

Реакции нуклеофильного раскрытия тиранов тиолами широко используются при получении полимерных веществ. Прививкой полиалкиленсульфидов к щелочной вискозе получают водоотталкивающие волокна вискозы⁹⁹. Сополимеризацией пропиленсульфида с 1,3-димеркаптопропаном в присутствии третичных аминов получают эластомерные ВМС¹⁰⁰. Некоторые тиоловые соединения (сульфид и гидросульфид натрия, сероводород и 1,2-димеркаптоэтан) являются эффективными катализаторами полимеризации низших эпитиосоединений в полярных средах¹⁰¹. Сероводород и алифатические тиолы используют в качестве эффективных сокатализаторов органических и неорганических производных металлов подгруппы цинка при полимеризации и сополимеризации различных тиранов^{102–105}. В качестве катализаторов полимеризации применяют также ксантогенаты цинка¹⁰⁶, меркаптиты железа, кобальта и других металлов¹⁰⁷.

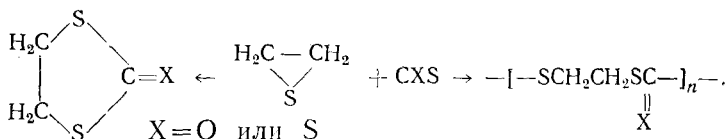
г. Конденсации тиранов с тионовыми соединениями

Впервые предположение о возможности нуклеофильной конденсации этиленсульфида с тионовыми соединениями было высказано Дарденом и сотр.¹⁰⁸ 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 ^{109, 110} и сероокисью углерода ^{111, 112}, образуя мономерные продукты циклоприсоединения или низкомолекулярные регулярные полимеры:

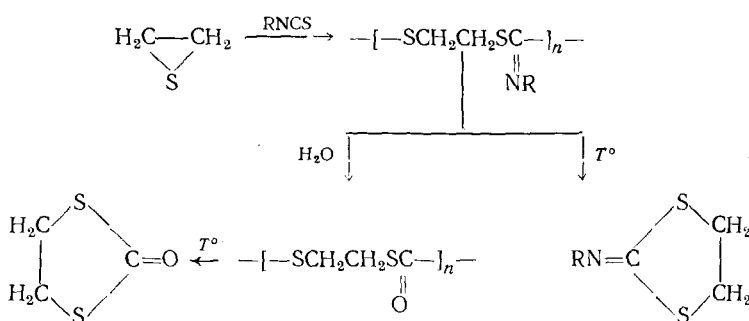


Процесс протекает даже при 20°, а при 95—100° количественно завершается в течение нескольких часов. Сероуглерод в рассматриваемых реакциях значительно более реакционноспособен, чем сероокись углерода. Кроме этиленсульфида с сероуглеродом и сероокисью углерода конденсируются пропиленсульфид и циклогексенсульфид. Эпитиохлоргидрин 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.

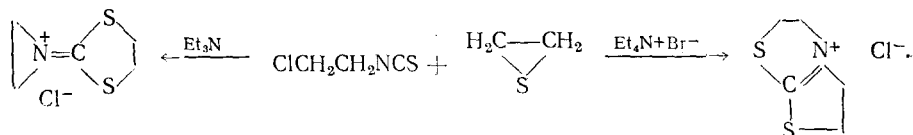
Нуклеофильное присоединение сероуглерода и сероокиси углерода к тиранам протекает в несколько более жестких условиях, чем к оксиранам. Благодаря этому реакции алкиленоксидов с сероокисью углерода и сероуглеродом в подходящих условиях используют для получения эпитиосоединений, моно- и дитиоалкиленкарбонатов ¹¹³⁻¹²².

Из тионовых соединений в реакции с тиранами вводили алкил- и арилизотиоцианаты. Конденсации этиленсульфида и пропиленсульфида с метил-, этил-, *n*-бутил-, фенил-, *p*-толил- и α -нафтилизотиоцианатами в мягких условиях протекают при катализе триэтиламином. Продуктами реакции являются низкомолекулярные полимеры, разрушающиеся основаниями и кислотами ^{123, 124}.



Полимеры с более высоким молекулярным весом образуются при катализе рассматриваемых реакций бутил-литием и натрий-нафталином ¹²⁵⁻¹³⁰. Скорость сополимеризации тиранов в этом случае снижается с увеличением молекулярного веса изотиоцианата и увеличением электроноакцепторных 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%. Иницирующей сополимеризацию считают частицу тиолат-аниона, образующуюся при взаимодействии катализатора с изотиоцианатом.

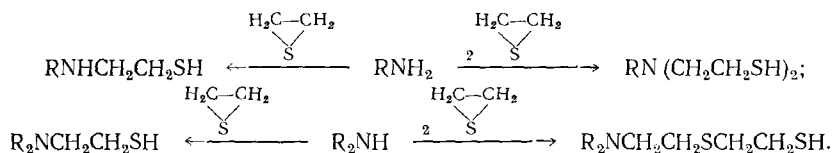
В отличие от незамещенных алкилизотиоцианатов, 2-хлорэтилизотиоцианат с этиленсульфидом образует мономерные продукты: хлористый 2-этиленимминий-1,3-дитиан при катализе триэтиламино и 2,3,5,6-тетрагидротиазоло-2,3-[b]-тиазолинийхлорид в присутствии тетраэтиламмонийбромида ¹³¹.



д. 2-Меркаптоалкилирование аминов

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

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



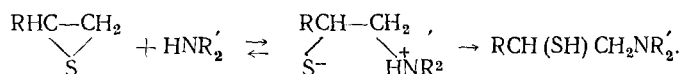
В условиях работы ¹³² проведена конденсация этиленсульфида с различными вторичными аминами ^{133, 134}. Гилман и Вудс ¹³⁵ описали реакцию этиленсульфида с диэтиламидом лития и показали, что выход продукта реакции в этом случае даже ниже, чем в работе ¹³². Продуктам конденсации пропиленсульфида с аминами было приписано строение первичных тиолов ¹³², то есть предполагалось «аномальное» раскрытие тиранового цикла этими агентами. Позже к такому же заключению пришел Хансен ^{136, 137}, 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. ¹³⁸. 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 тиранов наиболее реакционноспособным является этиленсульфид. С увеличением объема заместителей при тирановом цикле его реакционная способность снижается. По убывающей способности к расщеплению аминами эпитиосоединения можно располо-

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

По данным работы ¹³⁸, присоединение вторичных аминов к изобутиленсульфиду приводит к образованию третичных меркаптанов. Это опровергает представления об «аномальном» раскрытии тирановых циклов аминами и свидетельствует об атаке нуклеофила в соответствии с правилом Красуского по наиболее гидрогенизованному углеродному атому цикла. «Нормальное» направление расщепления тиранового цикла аминами позже было показано в реакциях вторичных аминов с пропиленсульфидом и изобутиленсульфидом ¹³⁹, алкокси- и арилоксипропиленсульфидами ^{140, 141}, стиролсульфидом ¹⁴², аминометилтиранами ¹⁴³ и моносульфидом бутадиена ¹⁴⁴.

Основные характеристики реакций тиранов с аминами, полученные Снайдером и сотр. на основе качественных и полуколичественных исследований, были подтверждены кинетическими данными ¹⁴⁵. Изучение влияния основности аминов и стерических факторов на скорость расщепления тирановых циклов в диоксане при 60° позволило постулировать типичный S_N2-механизм этих превращений. Первым актом процесса считают медленную атаку нуклеофила по малозкранированному атому углерода цикла, после чего имеет место быстрая миграция протона от атома азота к атому серы:



Однако представления автора ¹⁴⁵ 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 ⁵⁴. Показано, что этиленсульфид взаимодействует со вторичными аминами даже без нагревания. Для исключения полимеризации тирана 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 ⁵⁴ подтверждены другими исследованиями и широко использовались многими авторами ^{146—149}. В неполярных средах удалось провести конденсацию этиленсульфида и этиленимина, легко сополимеризующихся при отсутствии растворителя ¹⁴⁹.

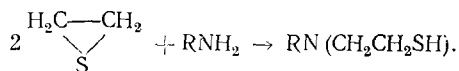
Несколько иные рекомендации по выбору растворителей приводятся другими исследователями. Так, конденсации тиранов с сильнополярными аминами рекомендуют проводить в гомогенных условиях, используя их растворы в смеси бензола с безводным спиртом ^{148, 150}. 2-Меркаптоалкилирование N-метиланилина циклогексенсульфидом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

Приведенные выше и другие подобные данные ^{140, 143, 147} позволяют считать, что оптимальные условия течения реакций 2-меркаптоалкилирова-

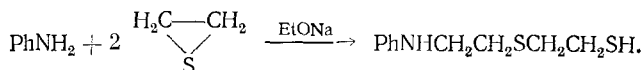
ния сильно зависят от электрофильных свойств эпитиосоединения и основности амина. Полярность среды облегчает процесс нуклеофильного раскрытия тиранового цикла аминами, что можно использовать лишь в реакциях с низкоосновными аминами. Сильноосновные амины в присутствии полярных растворителей можно вводить лишь в реакции с мало-реакционноспособными тиранами. Низшие представители класса эпитиосоединений в этом случае крайне легко полимеризуются. Этот вывод подтверждают данные Рейнолдса и сотр.^{152, 153} 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 тиранов с первичными алифатическими и ароматическими аминами могут протекать с образованием продуктов моно- и ди-2-меркаптоалкилирования. Как показано в работах^{54-57, 85, 132, 138, 145-150, 154-165}, 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. Эпитиохлоргидрин с первичными аминами образует полимеры¹⁴³.

Ароматические амины конденсируются с тиранами 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 тирана, по данным авторов^{54, 142}, являются вторичными аминами. В работах^{132, 138} подобным веществам приписана структура третичных аминов.



Рассмотрению строения этих веществ посвящено сообщение Булавина¹⁶⁰. Автором показано, что анилин в неполярном растворителе или без растворителя с этиленсульфидом образует третичный амин — фенолбис-(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 тиранами:



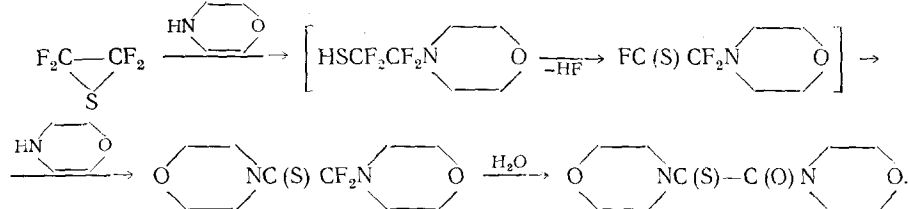
Подобно анилину в реакции с этиленсульфидом вступают эфиры аминокислот. Таким образом, в неполярных средах тираны, как и оксираны, можно использовать для исчерпывающего 2-меркаптоалкилирования первичных аминов. Лучшие результаты при этом получают в двух-, а не в одностадийном синтезе^{132, 160}.

Каталитические эффекты в реакциях 2-меркаптоалкилирования аминов изучены мало. В патенте¹³² отмечали промотирующее действие фенолов при конденсации этиленсульфида с аминами. Однако позже показано¹³⁸, что фенол и хлористый алюминий не катализируют эти реакции.

По патентным данным ¹⁶⁶, конденсация тиранов с первичными аминами облегчается в присутствии алюмосиликатов.

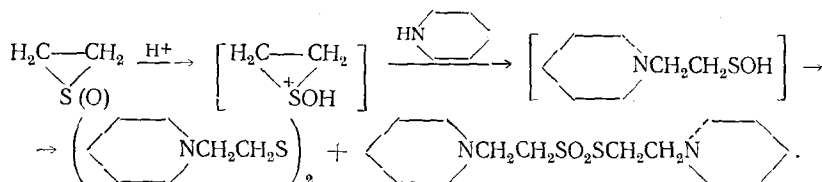
В реакции с этиленсульфидом кроме первичных и вторичных аминов вводились цианамид, гуанилмочевина, бигуанидид ¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ и монофосфорилированные фенилендиамины ¹⁶⁵. Структуру образующихся при этом продуктов не выясняли.

Своеобразные превращения протекают при взаимодействии тетрафтортирана с морфолином ¹⁷⁰. Продукт первичного расщепления связи С—S легко подвергается дегидрофторированию с образованием фторангидрида морфолинодифтортиоуксусной кислоты. Последний с избытком морфолина образует морфолид, превращающийся в присутствии воды в бис-морфолид тиошавелевой кислоты:



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

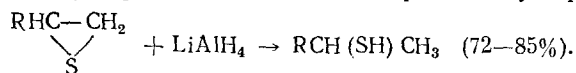
Нуклеофильное раскрытие цикла этиленэписульфоксида пиперидином легко протекает при кислотном катализе ⁶⁷. В результате реакции образуются 2,2-пиперидинодиэтилдисульфид и 2-пиперидиноэтилтиоловый эфир N,N-циклопентаметилентаурина:



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

е. Реакции тиранов с гидридами металлов и боргидридами

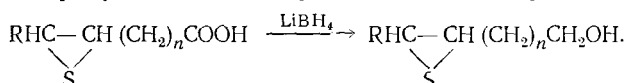
Моусерон и сотр. первые использовали алюмогидрид лития для восстановления тетраметилэтиленсульфида и циклогексенсульфида ^{172, 173}. В результате реакции получены соответствующие тиолы с выходом до 85%. Позже Бордвел и сотр. ¹⁷⁴ использовали эту реакцию для доказательства порядка раскрытия тиранового цикла нуклеофильными частицами AlH_4^- . Восстановление пропиленсульфида, 1-гексенсульфида и циклогексенсульфида приводит к вторичным тиолам, что свидетельствует о разрыве связи С—S у стерически незатрудненного атома С. Такой же порядок расщепления имеет место при восстановлении алюмогидридом лития 1-октенсульфида ¹⁷⁵ и 3-алкоксипропиленсульфидов ¹⁷⁶:



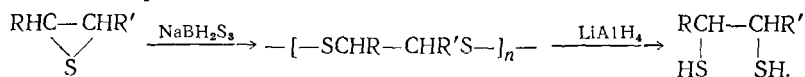
Однозначность «нормального» раскрытия тиранового цикла при восстановлении алюмогидридом лития показана методом ГЖХ⁹². Процесс восстановления сопровождается инверсией конфигурации молекул, о чем свидетельствуют данные изучения реакций изомеров 2-бутиленсульфидов с алюмодейтеридом лития¹⁷⁷. Эпитиопроизводные углеводов восстанавливаются подобно обычным эпитиопроизводным алифатического ряда¹⁷⁸.

Побочным процессом рассматриваемых реакций является полимеризация тиранов. В ряде случаев полимеризация является единственным процессом. Показано, что в присутствии алюмогидрида лития алкилтиоглицидиловые эфиры восстанавливаются, а фенолтиоглицидиловый полимеризуется¹⁷⁶. Полимеризация октенсульфида-1 алюмогидридом лития легко и количественно протекает в тетрагидрофуране, хотя в серном эфире наблюдается в основном восстановление эпитиосоединения¹⁷⁵. Полимерные превращения в этих случаях обусловлены сильной поляризацией нуклеофила в реакционном комплексе или специфической сольватацией катиона, приводящей к стабилизации тиолат-анионов конечных продуктов.

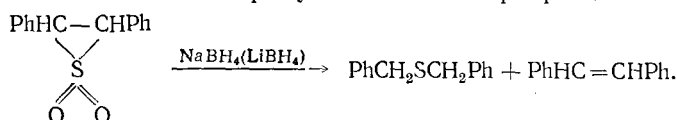
В отличие от алюмогидрида лития, боргидриды в мягких условиях не восстанавливают тирановый цикл. Эпитиоалканкарбоновые кислоты в этих реакциях образуют соответствующие эпитиоспирты¹⁷⁹:



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



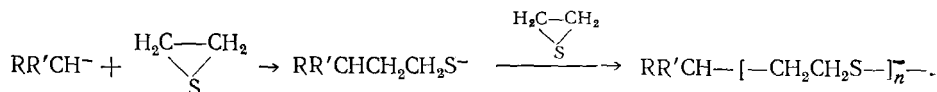
Интересный пример восстановительного расщепления связи С—С тиранового цикла описан в работе¹⁸¹. При взаимодействии стильбенэписульфона с боргидридами натрия и лития образуется дибензилдисульфид и в небольших количествах продукт побочных превращений — стильбен:



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

ж. Раскрытие тиранового цикла карбоний-анионами

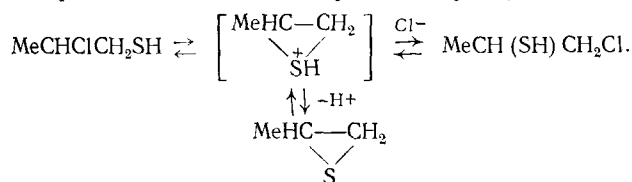
Несмотря на высокую основность карбоний-анионов, их взаимодействие с тиранами приводит к полимерным превращениям¹⁸². Последнее обусловлено, по-видимому, более высокой способностью к расщеплению тиранового цикла тиолат-анионами по сравнению с карбоний-анионами.



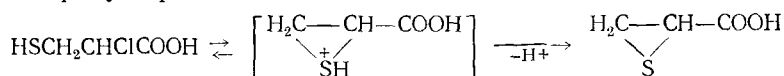
Мономерные продукты конденсации тиранов с веществами, генерирующими карбоний-анионы, образуются лишь при наличии в сфере реакции

Циклогексенсульфид и эпитиохлоргидрин взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой при охлаждении подобно этиленсульфиду, а в кипящей кислоте полимеризуются⁴⁶.

Реакции замещенных эпитиоалканов с водными растворами соляной кислоты можно считать равновесными. Как показано в работе⁹², 2-хлорпропилмеркаптан в присутствии воды изомеризуется с образованием смеси веществ, содержащей около 60% пропиленсульфида:



Аналогичные превращения претерпевают α -хлор- β -меркаптоалканкарбоновые кислоты в 10%-ной HCl¹⁸⁴. В этом случае равновесие сильно смещено в сторону образования эпитиосоединения:

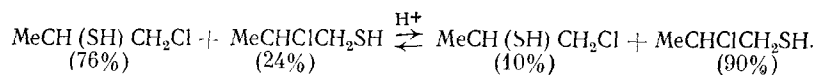


Раскрытие цикла этих соединений также протекает только в растворах концентрированной соляной кислоты.

Безводные галогенводороды в эфире или в метиленхлориде в мягких условиях расщепляют тираны с образованием только мономерных продуктов^{73, 92, 142, 185-189}.

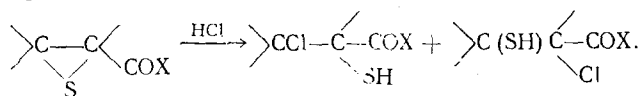
Порядок расщепления цикла асимметричных тиранов галогенводородами в ранних работах изучали химическими методами. По данным авторов¹⁸⁵⁻¹⁸⁸, реакции пропиленсульфида и эпитиохлоргидрина с галогенводородами приводят к первичным тиолам, то есть расщепление тиранового цикла протекает «аномально», у наименее гидрогенизованного атома С цикла. Лишь в работе Стьюарта¹⁹⁰ показано «нормальное» раскрытие цикла пропиленсульфида хлористым водородом. Однако в его более позднем сообщении¹⁴² продукту реакции стиролсульфида с галогенводородами было также приписано строение первичных тиолов.

В обстоятельном исследовании Шварца⁹² 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 Красуского. 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%.

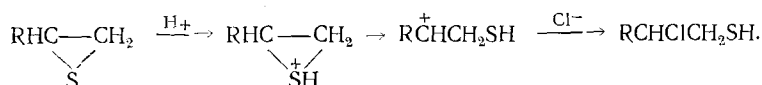


Это свойство 2-галогеналкантиолов объясняет в некоторой степени противоречивость результатов ранних исследований и работы Шварца относительно порядка раскрытия тиранового цикла галогенводородами. Неоднозначное расщепление тиранового цикла α , β -эпитиоглицидных

кислот и их производных концентрированной HCl наблюдали в работе ¹⁸⁴:

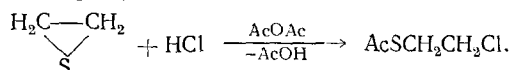


Первые представления о механизме реакций тиранов с галогенводородами описаны в работах ^{185, 186}. По предположению авторов, процесс протекает через стадию образования катиона эписульфония, расщепляющегося в соответствующий карбоний-катион:



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

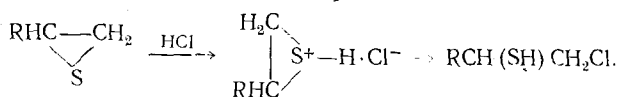
Возможность течения процессов по карбониевому механизму подверглась экспериментальной проверке ¹⁹¹. Показано, что фуранидин, склонный к превращениям этого типа, при взаимодействии с галогенводородами в присутствии ацетангидрида образует смесь ω -галогенбутилацетата и 1,4-бис-диацетоксибутана. Последнее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



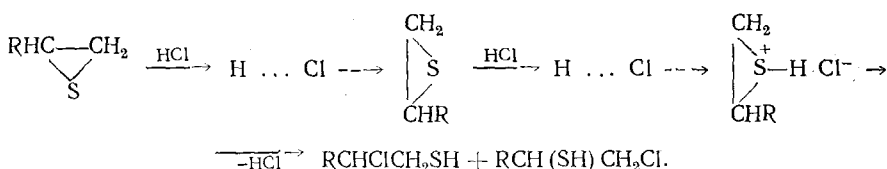
В связи с этим сделан вывод, что образование мономерных продуктов конденсации тиранов с галогенводородами вряд ли связано с образованием катионов карбония.

Можно полагать, что по карбониевому механизму протекают реакции тиранов 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 C обладает крайне высокими электрофильными свойствами. Замещенные тираны образуют карбоний-катион с зарядом у вторичного или третичного атома углерода. Их пониженная реакционная способность является причиной отмеченной выше высокой стабильности замещенных тиранов в разбавленных кислотах.

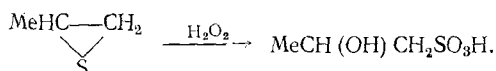
Образование мономерных продуктов при взаимодействии тиранов с концентрированными растворами или безводными галогенводородами может быть следствием образования и раскрытия цикла эписульфоний-галогенида из состояния тесной ионной пары, что должно привести к образованию продуктов «нормального» расщепления.



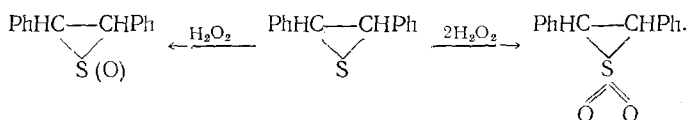
Низкая основность атома серы в тиранах позволяет предположить возможным течение реакции по тримолекулярному механизму, включающему предварительное образование π -комплексов:



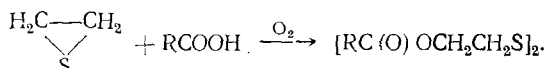
Реакции эпитиосоединений с другими минеральными кислотами изучены мало. Серная кислота является активным инициатором полимеризации этилен-⁴⁷⁻⁴⁹, пропилен-⁴⁸, 3-хлорпропилен-^{192,193}, тетраметилэтилен-¹⁹⁴ и циклогексенсульфидов¹⁹⁵. Азотная кислота окисляет тираны до сульфокислот^{46,47}. Окислительное расщепление протекает также при взаимодействии пропиленсульфида с перекисью водорода¹⁹⁰.



Этиленсульфид в этих условиях превращается в полиэтиленсульфоны^{68,196}, а арилзамещенные тираны вступают в реакцию без раскрытия цикла^{197,198}:



Карбоновые кислоты менее склонны к расщеплению тирановых соединений. Этиленсульфид медленно полимеризуется в уксусной кислоте, а пропиленсульфид и бутиленсульфид не изменяются в растворах уксусной кислоты без нагревания^{47,48}. Циклогексенсульфид при нагревании конденсируется с уксусной кислотой, образуя смесь мономерного и олигомерных продуктов^{146,199}. В жестких условиях с этиленсульфидом конденсируются высшие карбоновые кислоты²⁰⁰. В присутствии кислорода первично образующиеся 2-меркаптоэтиловые эфиры окисляются до дисульфидов:



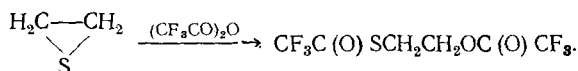
В отличие от незамещенных карбоновых кислот, трифторуксусная кислота экзотермично взаимодействует с этиленсульфидом, инициируя его полимеризацию в любых условиях и при любом порядке смешения реагентов²⁰¹. С надбензойной кислотой этиленсульфид гладко взаимодействует, образуя полимеры этиленэписульфата⁶⁸. Замещенные тираны надкислотами окисляются в окиси и диокиси тиранов^{197,198}.

б. Реакции с ангидридами карбоновых кислот

Ангидриды незамещенных карбоновых кислот в жестких условиях при катализе пиридином конденсируются с этиленсульфидом^{192,200,202,203}, пропилен-^{92,185}, изобутилен-¹⁸⁶ и циклогексенсульфидами¹⁰⁹. Продуктами реакции являются бис-ацилаты 2-меркаптоалканолов. Только эпитиопроизводные стероидов не взаимодействуют с ацетангидридом даже в присутствии пиридина^{204,205}.

По данным работ^{185,186}, расщепление тиранового цикла ацетангидридом протекает в соответствии с правилом Красуского и имеет второй порядок. В связи с этими постулирован S_N2 -механизм реакции. Однако в последнее время показано, что раскрытие цикла пропиленсульфида ацетангидридом 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 протекают не только с 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 катализаторов²⁰¹.

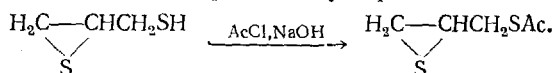


Таким образом, рассматриваемые реакции можно считать обычными процессами электрофильного расщепления тирановых соединений.

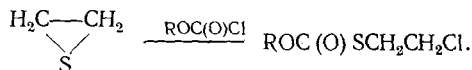
в. Реакции с ацилгалогенидами

В реакции с разнообразными тиранами вводили ацетил-, хлорацетил-, ароилхлориды, бром- и иодангидриды карбоновых кислот алифатического и ароматического ряда. По данным работы²⁰⁶, 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 ацетилхлорид⁴⁶. 3,5-Динитробензоилхлорид и бензоилфторид инициируют полимеризацию этиленсульфида и мономерных продуктов с этим реагентом не образуют.

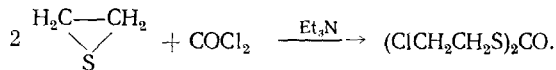
С ацилгалогенидами гладко конденсируются разнообразные тираны, в том числе этилен-^{136, 203, 206-208}, пропилен-^{46, 92, 185, 206, 209}, хлорпропилен-^{46, 73, 92, 186}, изобутилен-⁹², стирол-¹⁴² и циклогексенсульфиды^{46, 199}. ω-Меркаптопропиленсульфид с ацетилхлоридом в присутствии оснований гладко образует ω-ацетилтиопропиленсульфид^{210, 211}:



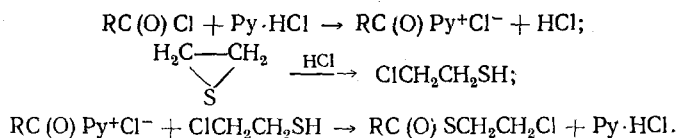
Подобно ацилхлоридам, в реакции с тиранами при нагревании вступают хлоругольные эфиры²¹²:



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 триэтиламино протекает конденсация молекулы фосгена с двумя молекулами тирана²¹³.



Третичные амины в присутствии следов влаги или галогенгидраты третичных аминов являются эффективными катализаторами реакций тиранов с малореакционноспособными ацилхлоридами²⁰⁸. 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:



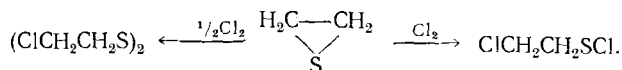
Раскрытие цикла пропиленсульфида и эпитиохлоргидрина ацетилхлоридом и ацетилиодидом, а также пропиленсульфида фосгеном по данным работ^{185, 206, 212} протекает «аномально» у вторичного атома С цикла. Однако методами ГЖХ и ЯМР показано⁹², что в реакциях пропилен-, хлорпропилен- и изобутиленсульфидов с ацетилхлоридом и бромидом, а также с ароилхлоридами образуются смеси веществ. Основными являются продукты «нормального» расщепления тирановых циклов (54—85%). Лишь в реакции изобутиленсульфида с ацетилхлоридом превалируют «аномальные» превращения, сопровождающиеся образованием изобутенилацетата.

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» строения⁹². Незначительное влияние электрофильных свойств ацилхлорида на порядок раскрытия цикла тиранов свидетельствует о сложном течении рассматриваемых реакций. В зависимости от природы используемых реагентов и условий реакции электрофильное раскрытие тиранового цикла ацилгалогенидами в той или иной степени протекает по карбониевому механизму или путем образования ацилсульфониевого иона и расщепления цикла последнего 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.

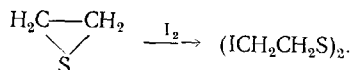
г. Реакции с галогенами

Ранние попытки галогенирования тиранов в жестких условиях не привели к успеху. В результате экзотермичной реакции этиленсульфида с бромом получен вязкий продукт неидентифицированного состава. Хлорированием эпитиоциклогексена в подобных условиях получены 1,2-дихлорциклогексан и полимерные продукты^{46, 47}.

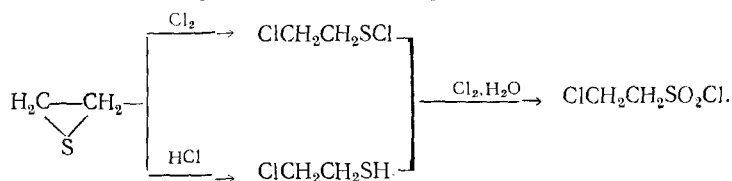
Только после работ Стьюарта^{192, 214}, осуществившего мягкое хлорирование и бромирование пропиленсульфида, началось широкое изучение рассматриваемых реакций. В настоящее время известно, что в растворах галогеналканов гладко хлорируются и бромруются этилен-²¹⁵, пропилен-^{92, 192, 214, 215}, хлорпропилен-^{92, 143}, стирол-¹⁴² и изобутиленсульфиды^{92, 142}. При отсутствии следов влаги в сфере реакции процессы галогенирования не сопровождаются полимеризацией тиранов 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 сульфурилхлорид²¹⁵. Иодирование этилен-, пропилен- и бутен-2-сульфидов завершается на стадии образования 2,2-диiodдиалкилдисульфидов:

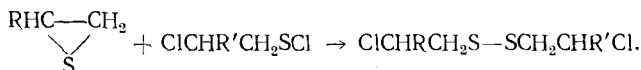


бычайно высокая способность этиленсульфида к полимерным превращениям по катиотропному механизму. Условия для подобных превращений создаются в самом начале реакции при образовании разбавленного раствора HCl. Хлорирование этиленсульфида в присутствии концентрированной соляной кислоты позволяет исключить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

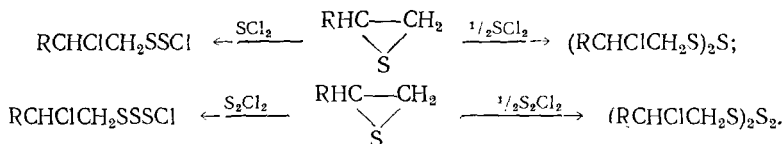


д. Реакции с галогенидами неметаллов

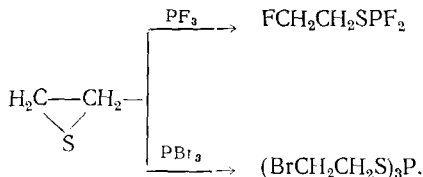
Галогениды серы в неполярных средах гладко взаимодействуют с тиранами^{218, 219}. Так, сульфенхлориды при охлаждении в CCl₄ конденсируются с этилен-, пропилен- и изобутиленсульфидами, образуя соответствующие дисульфиды. По представлениям авторов²¹⁸, в этих реакциях имеет место «аномальное» раскрытие цикла.



В подобных условиях вступают в реакции с тиранами хлориды серы²¹⁹. В зависимости от соотношения реагентов при взаимодействии моно- и двуххлористой серы с этилен- и пропиленсульфидами образуются ди- и трисульфенхлориды или три- и тетрасульфиды. Этим веществам также приписано строение, соответствующее «аномальному» расщеплению цикла:



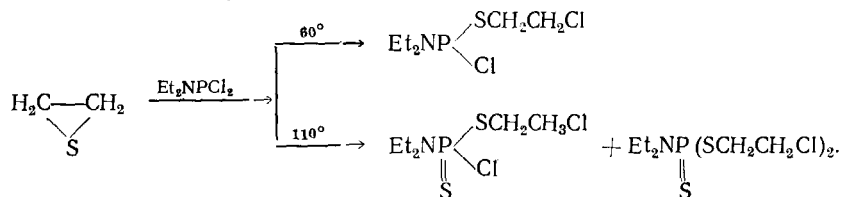
Реакции галогенидов фосфора с тиранами протекают менее гладко. По патентным данным²²⁰⁻²²², трехфтористый и трехбромистый фосфор конденсируется с тиранами, образуя 2-галогеналкантиоловые эфиры:



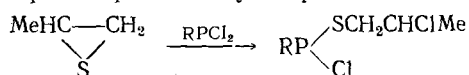
Подобным образом вступают в реакции дибромхлор- и бромдихлорфосфор, а также бромокись фосфора.

Трихлорид фосфора конденсируется с этилен- и пропиленсульфидами только в присутствии хлористого цинка. В зависимости от соотношения реагентов образуются продукты моно- и диприсуединения^{223, 224}. Исчерпывающее 2-хлоралкилтиолирование сопровождается полимеризацией тиранов. Диэтиламидодихлорфосфин без катализаторов при

умеренном нагревании (60—70°) вступает в реакцию с тиранами, образуя небольшие количества продуктов моноприсоединения. При нагревании выше 100° получена смесь ди- и тритиофосфатов.

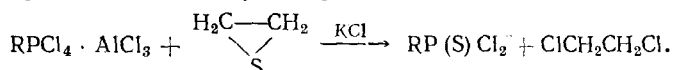


Алкилдихлорфосфины однозначно конденсируются с этилен- и пропиленсульфидом по одной связи P—Cl^{225, 226}. Считают, что раскрытие цикла пропиленсульфида протекает у вторичного атома С.



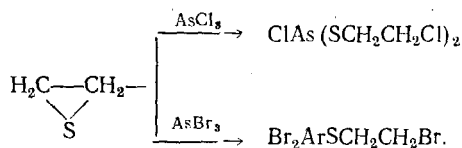
Реакции конденсации тиранов с хлоридами трехвалентного фосфора, по-видимому, имеют ступенчатый характер. Последнее может быть следствием индуктомерного и слабого мезомерного эффектов 2-хлоралкантиольных групп. Наличие у атома фосфора заместителей с сильным +М-эффектом (амингруппы) практически исключает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

Из других соединений фосфора в реакции с этиленсульфидом вовлекали комплексы алкилтетрахлорфосфоров и трихлорида алюминия^{227, 228}. Реакция сопровождается десульфированием этиленсульфида:

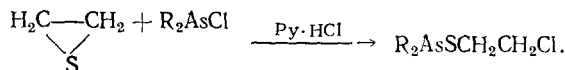


Пентафторид фосфора инициирует полимеризацию тиранов и мономерных продуктов с ними не образует^{229, 230}.

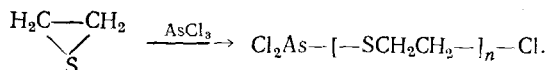
Галогениды мышьяка в разбавленных растворах CCl_4 конденсируются с этиленсульфидом, образуя мономерные продукты с небольшим выходом²³¹:



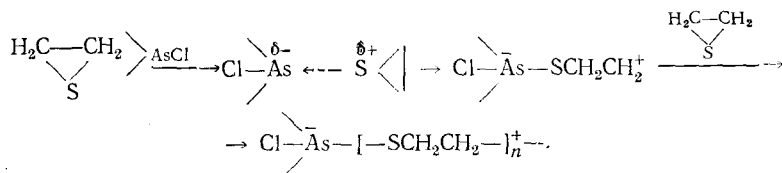
Трифторид мышьяка в этих условиях инициирует полимеризацию этиленсульфида. Диалкилхлорарсины и алкилхлорарсины конденсируются с этиленсульфидом даже в концентрированных растворах, а при катализе пиридином или его хлоргидратом количественно превращаются в 2-хлорэтилтиоарсиниты²³²:



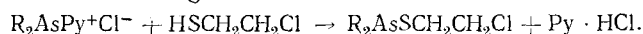
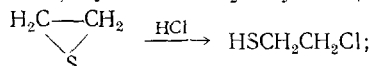
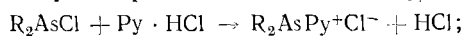
Реакции этиленсульфида с трихлоридом мышьяка в концентрированных растворах даже в присутствии катализаторов приводят к олигомерным продуктам:



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 р_π — 4 d_π-связывания между атомами серы и мышьяка в реакционном комплексе и низкой реакционной способностью атомов хлора в нем.



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



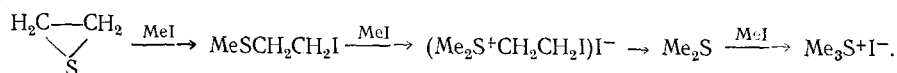
Аналогично хлорарсинам с этиленсульфидом взаимодействуют диалкилизотиоцианарсины^{223, 234}. Реакции протекают только в присутствии веществ, способствующих образованию роданводородной кислоты в сфере реакции, что определяет аномальное превращение изотиоцианарсинов в 2-роданэтилтиоарсиниты.



В отличие от галогенидов серы, фосфора и мышьяка, галогенсиланы и изотиоциансиланы не взаимодействуют с этиленсульфидом даже в присутствии катализаторов²³⁵.

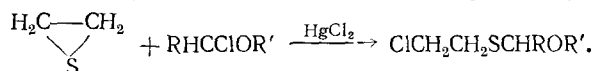
е. Реакции с алкилгалогенидами

По данным работы¹⁹⁴, тетраметилтииран труднее взаимодействует с иодистым метилом, чем ациклические сульфиды. В результате реакции, независимо от природы используемого тирана, образуется триметилсульфонийиодид^{46, 236-238}, 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 диметилсульфатом²³⁹. Однако и в этом случае соль эписульфония или мономерный продукт ее расщепления выделены не были. С небольшим выходом выделен лишь 2,5-дифенилдитиан.

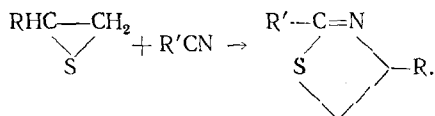
Обычные продукты электрофильного раскрытия циклов этилен- и пропиленсульфидов получены только при взаимодействии последних с α -хлордиалкиловыми эфирами в присутствии хлорной ртути²⁴⁰:



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

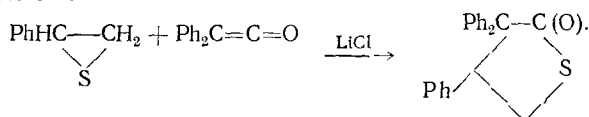
ж. Реакции циклоприсоединения эпитиосоединений

Известно несколько примеров рассматриваемой реакции. Нитрилы алифатических кислот и тираны в присутствии сильных минеральных кислот образуют тиазолины²⁴¹:



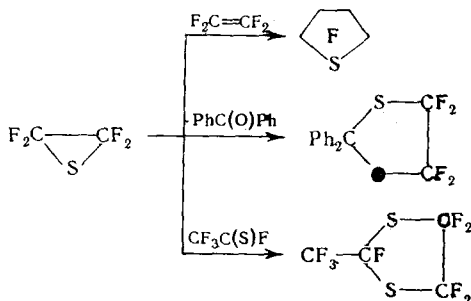
Конденсации протекают стереоспецифично, что свидетельствует о циклоприсоединении через стадию образования π -комплекса молекулы тирана с катионом иминокарбония. Одновременно с конденсацией протекает полимеризация тиранов, как следствие их катиотропных превращений.

Реакция дифенилкетена со стиролсульфидом в присутствии хлорида лития является следующим примером конденсации тиранов по типу циклоприсоединения²⁴²:

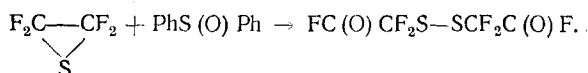


Этиленсульфид и его алифатические производные в условиях этих реакций полимеризуются.

Высокая способность к реакциям циклоприсоединения характерна для тетрафтортирана¹⁷⁰. Это соединение конденсируется с тетрафторэтиленом, образуя октафтортиофан, с бензофенолом — 2,2-дифенил-оксатиолан, с фторангидридом тиоуксусной кислоты — 1,3-дителиолан.



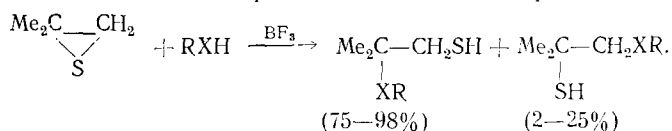
Лишь окись дифенилсульфида вступает в обменные реакции с тетрафтортираном:



3. Электрофильные конденсации с нуклеофилами

Конденсации тиранов со спиртами и тиолами в присутствии трехфтористого бора или эфирата трифторида бора изучались в работах^{142, 183–185}. Показано, что изобутилен- и стиролсульфиды 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.

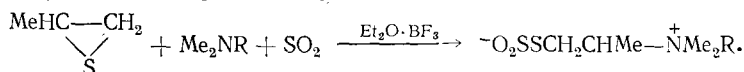
Продукты конденсации изобутиленсульфида со спиртами и тиолами, по данным кондуктометрического титрования, являются смесью веществ с преобладанием изомеров «аномального» строения:



Аналогичные результаты получены и в реакции этанола со стиролсульфидом при катализе серной кислотой²⁴³.

В последнее время исследованы конденсации этиленсульфида с лауриловым спиртом и нонилфенолами в присутствии катализаторов электрофильных реакций⁵⁸. Установлено, что HCl, SnCl₄, BF₃ способствуют образованию продуктов 2-меркаптоэтилирования. Однако выход мономерных веществ невысокий и основными являются полимерные продукты.

Описан пример конденсации третичных аминов с пропиленсульфидом в присутствии эфирата трифторида бора и сернистого ангидрида²⁴⁴:

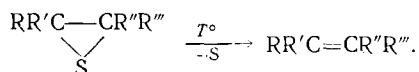


IV. ДЕСУЛЬФИРОВАНИЕ

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

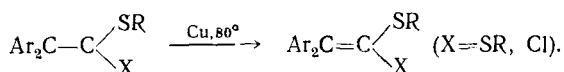
а. Пиролитическое десульфирование

Термическая стабильность тиранов 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^{243–245}, 2,2-диарил-3,3-диэтилтираны²⁴⁶, тетрахлор- и симметричные диарилдихлортираны²⁴⁷.



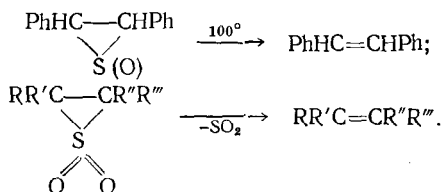
Несколько труднее отщепляют серу монозамещенные тираны, в том числе стирол¹³¹, циклогексен¹⁹⁵ и 1,2-октенсульфиды¹⁷⁵.

Особенно легко (и количественно) протекает десульфирование в присутствии медной бронзы^{248–250}. Мягкие условия отщепления серы в этом случае позволяют получать даже относительно малостабильные меркапталы кетенов и их производные^{248, 249}.



Менее эффективным десульфирующим агентом является окись цинка²⁵¹.

Сульфокисли тиранов превращаются в олефины при нагревании в толуоле²⁵². Еще легче расщепляются при нагревании акиленэписульфоны²⁵³⁻²⁵⁶.



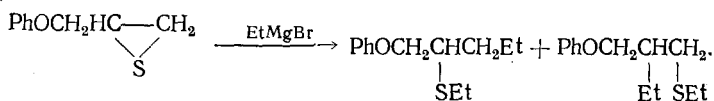
Тиирендиокиси, имеющие более высокую стабильность, чем эписульфоны, также склонны к отщеплению двуокиси серы²⁵⁷.

Проведенные исследования позволяют считать, что пиролизическое десульфирование эпитиосоединений осуществляется по гомолитическому пути. Деформация гетеросвязей за счет включения электронов цикла в π -сопряженные системы значительно облегчает этот процесс. Легкость гомолиза гетеросвязей тиранового цикла ассоциируется со слабым связующим и разрыхляющим характером σ -связей C—S.

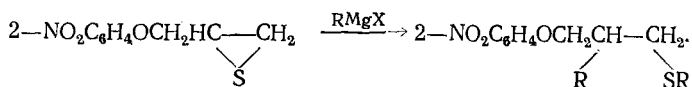
6. Десульфирование в процессах нуклеофильного раскрытия эпитиосоединений

Десульфирование тиранов прототируется основаниями. α , β -Эпитиоглицидные кислоты и их производные^{93, 184}, стилибенсульфид⁹³ в присутствии оснований отщепляют серу даже при комнатной температуре. В неполярных средах стиролсульфид десульфировается вторичными аминами¹⁵¹.

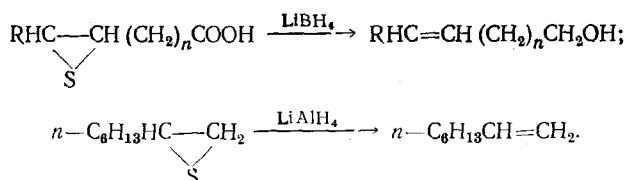
При обработке циклогексен- и замещенных пропиленсульфидов реагентами Гриньяра и другими металлоорганическими соединениями в неполярных средах протекает десульфирование тиранов^{174, 238}. Этот процесс стереоспецифичен, что показано на примере реакций *цис*- и *транс*-бутенсульфидов с бутил-литием²⁵⁸. В ряде случаев реагенты Гриньяра выступают и как алкилирующие агенты по отношению к тиранам. По данным работы¹⁴¹ феноксиметилтиран с этилмагнийбромидом взаимодействуют, образуя смесь продуктов «нормального» и «аномального» строения:



Высшие алкилмагнийбромиды в реакциях с феноксиметилтираном образуют только вещества «нормального», а с *о*-нитрофеноксиметилтираном — вещества «аномального» раскрытия тирановых циклов.



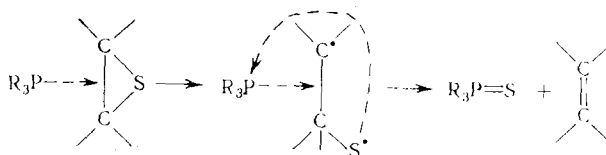
При восстановлении эпитиоалканкарбоновых кислот боргидридом лития¹⁷⁹ и октенсульфида-1,2 алюмогидридом лития¹⁷⁵ также наблюдали образование алкенов:



Последняя реакция имеет место только в неполярных средах. В тетрагидрофуране протекает полимеризация октенэписульфида. Отщепление серы протекает также при взаимодействии эпитиопроизводных стероидов с высшими алкилксантегонатами⁹⁷. Условия, благоприятствующие течению процессов нуклеофильного десульфирования, а также однотипный характер влияния структурных факторов на процессы пиролизического 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^{46, 176, 238, 258—266}, 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% стереоспецифичен. Все это согласуется с гомолитическим механизмом отщепления серы:



В. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Свободно-радикальные превращения в большей степени присущи тиранам, содержащим электроотрицательные заместители при С-атомах цикла. Наиболее распространенными превращениями этого типа являются пиролизические синтезы алкенов из эпитиосоединений. Доказательство свободно-радикальной природы пиролизических превращений тиранового цикла приведено в работе²⁵². 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

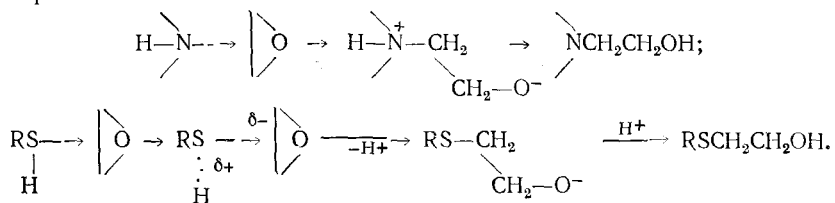
нительно низкий. Радикальные превращения облегчаются в присутствии веществ, способных к образованию комплексов с переносом заряда²⁷². Это позволяет считать, что повышенная стабильность этиленсульфида и его алкилзамещенных гомологов в условиях гомолитических превращений является следствием осцилляторных свойств гетеросвязи их циклов, связанных с малой вероятностью разрешения $n \rightarrow \sigma^*$ переходов неподеленных пар электронов атома серы на разрыхляющие орбитали σ -связи C—S. Подобное явление отмечали при изучении полиалкиленсульфидов, свободно-радикальные превращения которых связаны с разрывом C—C, а не C—S-связей²⁷³.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

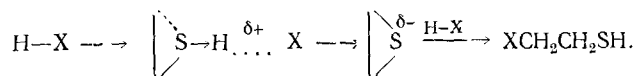
Однозначные представления о соотношении реакционной способности эпокси- и эпитиосоединений отсутствуют. Однако чаще говорят о близких или несколько меньших скоростях расщепления тирановых циклов по сравнению с оксирановыми. Проведенное нами сопоставление данных, представленных в обзоре, с обобщенными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

Как известно, реакции оксиранов с аминами протекают в полярных апротонных 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 катализе²⁷⁵. 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.



Тираны, в отличие от оксиранов, гладко взаимодействуют с аминами и тиолами в неполярных средах без катализаторов, что позволяет говорить о более высоких электрофильных свойствах тиранового 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 С-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 тирановых соединений отличаются более низкими энергетическими барьерами течения процессов и более высокой реакционной способностью, чем оксираны. Это вполне естественно, учитывая слабосвязующий и разрыхляющий характер σ -связи $\text{C}-\text{S}$.

Соотношение скоростей нуклеофильного раскрытия оксирановых и тирановых соединений изменяется в полярных средах. С аминами в диэксане и с тиолами в неполярных средах при основном катализе несколько легче вступают в реакции эпоксисоединения. В спиртах раскрытие оксиранового цикла тиолат-анионом протекает количественно даже при отрицательных температурах. Тираны в этом случае взаимодействуют при умеренном нагревании. Обращение соотношения реакционной способности в указанных реакциях обусловлено значительно меньшей чувствительностью тирановых соединений к сольволизу²⁷⁶ и невозможностью активации тиранового цикла путем образования водородных связей. Сами 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 тиранов в процессах электрофильного раскрытия. Наиболее отчетливо это проявляется в реакциях рассматриваемых соединений с галогенидами фосфора и мышьяка. Высокие скорости реакций эпоксисоединений 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 тиранов 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 тирановых 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 тиранов позволяют получать простыми технологичными 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 опреничить применение стабильных веществ, накапливающихся в биосфере и загрязняющих ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Фокин, 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, Физiol. 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. S. 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. Jaffut, 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 (1954).
53. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, J. Org. Chem., 26, 5116 (1961).
54. Г. И. Браз, ЖОХ, 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. Nemura, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 671 (1952); С. А., 49, 1626 (1955).
58. K. Negoro, M. Nagao, Hiroshima Daigaku Hogakubu Kenkun Hokaku, 19, 65 (1971); С. А., 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. Тилакоджаев, М. М. Туляганов, 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. синтеза каучука, 7, 7 (1970).
73. E. M. Meade, F. N. Woodward, J. Chem. Soc., 1948, 1894.
74. Т. А. Матрюкова, В. Н. Одноралова, 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. С. С. J. Culvenor, W. Davies, 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. Калущкий, 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. С. С. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc., 1949, 278.
94. С. С. 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. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, 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, 17035 (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. Этлис, Л. Н. Гробов, Г. А. Разуваев, ДАН, 140, 623 (1961).
110. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, 33, 1366 (1963).
111. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Там же, 32, 994 (1962).
112. В. С. Этлис, 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); С. А., 64, 15843 (1966).
115. Англ. пат. 1092610 (1967); С. А., 68, 21823 (1968).
116. Англ. пат. 1135800 (1965); С. А., 70, 47278 (1969).
117. Франц. пат. 1515077 (1965); С. А., 70, 96782 (1969).
118. Франц. пат. 1505715 (1965); С. А., 70, 19908 (1969).
119. Пат. США 3409635 (1963); С. А., 70, 20047 (1969).
120. J. Durden, H. Stansbury, W. Callette, J. Org. Chem., 26, 836 (1961).
121. Пат. США, 3213108 (1965); С. А., 64, 3483 (1966).
122. Франц. пат. 1390207 (1965); С. А., 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. Долгопоск, Л. С. Андрианова, Авт. свид. СССР № 204585 (1965); Бюлл. изобр., 1967, № 1.
127. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгопоск, ДАН, 178, 376 (1968).
128. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгопоск, Высокомолекул. 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. Андрианова, Б. А. Долгопоск, Высокомолекул. соед., 14Б, 521 (1972).
131. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Б. А. Долгопоск, Там же, 14Б, 543 (1972).
132. Герм. пат. 631026 (1936); С. А., 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. Gilman, 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); С. А., 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); С. А., 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); С. А., 70, 19909 (1969).
150. Пат. США 3231617 (1966); С. А., 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, ЖОХ, 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. Кузнецов, А. И. Ситникова, Авт. свид. СССР, № 148406 (1962); РЖХим., 1963, 3Н272.
166. Пат. США 3369019 (1963); С. А., 69, 43938 (1968).
167. Пат. США 2323409 (1943); С. А., 38, 212 (1944).
168. Пат. США 2442957 (1948); С. А., 42, 7328 (1948).
169. Пат. США 2453333 (1948); С. А., 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); С. А., 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. Wylde, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1607.
189. E. Kamejima, 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. Merril, P. P. Perkins, J. Am. Chem. Soc., 51, 3508 (1929).
195. M. Mousseron, M. Bousquet, O. Marett, 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. Thijs, 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. Т. Комено, 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. Etpen, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 6, 619 (1965).
230. J. K. Stille, J. A. Etpen, 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. Коломиец, Г. С. Левская, Н. К. Близнюк, Авт. свид. СССР № 192809 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 6, 24.
234. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, Г. С. Левская, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, 406.
235. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, 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. Vargha, Ann., 483, 176 (1930).
249. A. Schönberg, L. V. Vargha, 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. Vargha, E. Kovacs, Ber., 75, 794 (1942).
255. L. A. Carpino, R. N. Rynbrandt, J. Am. Chem. Soc., 88, 5682 (1960).
256. L. A. Paguette, L. S. Wittenbrook, Chem. Commun., 1966, 471.
257. L. A. Carpino, 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. Goodman, Там же, 83, 3827 (1961).
265. Пат. США 2950337 (1960); C. A., 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); C. A., 60, 5460 (1963).
269. Пат. США, 3136744 (1964); C. A., 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. Hakajama, Nippon Kagaku Kaishi, 1972, 4779.
273. В. А. Закревская, Е. Е. Томашевский, Высокомолекулярное соединение, 8, 1295 (1966).
274. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Гос. научно-техн. изд. хим. лит., М., 1961.
275. Л. А. Калущкий, Н. К. Близнюк, А. Ф. Коломиец, Авт. свид. СССР № 215965 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 14, 26.
276. R. Ketcham, V. P. Shah, J. Chem. Eng. Data, 11, 106 (1966).