

УДК 547.318.2; 547.322.8

ДИТИОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ ЭФИРЫ
И ДИТИОКАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ

Э. Ю. Янсон

Изложено современное состояние химии дитиокарбонových кислот. Рассмотрены методы синтеза как самих кислот, так и их эфиров и дитиокарбоксилатов металлов. Даны сведения о свойствах и применении этих веществ.

Библиография — 350 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2020
II. Методы синтеза дитиокарбонových кислот	2021
III. Свойства и применение дитиокарбонových кислот	2026
IV. Эфиры дитиокарбонových кислот	2032
V. Дитиокарбоксилаты металлов	2036
VI. Квантовомеханические расчеты	2043

I. ВВЕДЕНИЕ

По аналогии с карбоксильной группой — COOH серосодержащая функциональная группа — CSSH называется дитиокарбоксильной. Поэтому соединения R—CSSH , в которых органический радикал с дитиокарбоксильной группой связан углерод-углеродной связью, должны именоваться дитиокарбоксильными кислотами. Такое название на самом деле применяется в английской и американской химической литературе. Однако в русской литературе соединения, содержащие карбоксильную группу, традиционно называются карбоновыми кислотами; и в данной статье вместо системного термина «дитиокарбоксильные кислоты» применяется название «дитиокарбонové кислоты». Названия отдельных представителей этого класса соединений составляются по принципам номенклатуры IUPAC, исходя из названия соответствующего углеводорода.

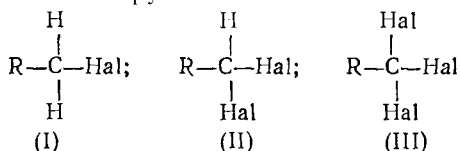
Первый представитель дитиокарбонových кислот ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CSSH}$) был синтезирован более чем 100 лет тому назад — в 1866 г.¹ Однако долгое время соединениям этого класса не уделялось должного внимания. По-видимому, отчасти это можно объяснить низкой устойчивостью на воздухе многих дитиокарбонových кислот, а отчасти — неприятным запахом, которым обладают эти вещества (особенно представители алкильного ряда), и который весьма выразительно описан первыми исследователями².

Химия дитиокарбонových кислот начала быстро развиваться в шестидесятые годы. За последние 6—7 лет в этой области опубликовано примерно столько же работ, сколько было опубликовано в течение предыдущих 100 лет. Появились также некоторые обзорные статьи³⁻⁶, которые все же не охватывают все аспекты химии дитиокарбонových кислот. Данная статья представляет собой обзор литературы по дитиокарбонovým кислотам, их эфирам и дитиокарбоксилатам металлов до 1973 г. (частично охвачен также 1974 г.).

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

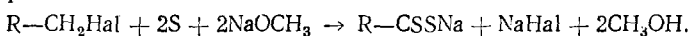
1. Получение из соединений, содержащих галогензамещенную метильную группу

В качестве исходных веществ для синтеза дитиокарбоновых кислот могут быть использованы соединения, содержащие моно-, ди- и тригалогензамещенные метильные группы:



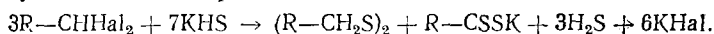
R — органический радикал; Hal — галоген. В случае соединений (III) синтез возможен также при R=H. Во всех случаях реакции синтеза осуществляются в спиртовых растворах.

Моногалогенпроизводные (I) реагируют с мелко дисперсной серой в присутствии алькоголятов щелочных металлов. Алкоголят-ион, как сильное основание, при этом расщепляет восьмичленное кольцо молекулы серы^{7, 8} и образует химически весьма активный ион $\text{CH}_3\text{O}-\text{S}-\text{S}_6-\text{S}^-$. Последний вступает в реакцию с моногалогенпроизводным (I). Синтез дитиокарбоновых кислот протекает согласно следующему суммарному уравнению:



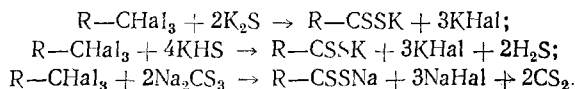
После подкисления раствора выделяется соответствующая дитиокарбоновая кислота. По этому способу в метанольных растворах были получены бензолдитиокарбоновая, 4-хлорбензолдитиокарбоновая и 2,6-дихлорбензолдитиокарбоновая кислоты^{7, 9, 10}.

Дигалогенпроизводные (II) при взаимодействии с этанольными растворами KHS помимо дисульфида дают в качестве побочного продукта соответствующие дитиокарбоксилаты калия^{1, 11}:



Этот метод имеет только историческое значение — именно таким образом была получена первая дитиокарбоновая кислота¹.

Тригалогениды (III) могут быть переведены в дитиокарбоксилат-ионы действием сульфидов, гидросульфидов или тритиокарбонатов щелочных металлов в этанольных или метанольных растворах:



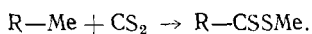
При последующем подкислении выделяются в свободном виде соответствующие дитиокарбоновые кислоты. По этому способу из хлороформа и сульфида калия в этанольной среде была получена¹²⁻¹⁴ быстро полимеризующаяся дитиокарбоновая кислота $\text{H}-\text{CSSH}$. В более чистом виде она может быть получена при проведении синтеза в отсутствие воздуха и в метанольных растворах^{15, 16}.

Превращение $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$ в бензолдитиокарбоновую кислоту можно осуществить в этанольной среде воздействием сульфида^{17, 18} или гидросульфида¹⁹ калия, и в метанольной среде — сульфида калия²⁰. В случае применения тритиокарбоната натрия^{21, 22} синтез ведется в водно-метанольном растворе.

Аналогично получены хлорбензолдитиокарбоновая¹⁷, 4-пиридиндитиокарбоновая²³, 2- и 4-хинолиндитиокарбоновые²⁴ кислоты.

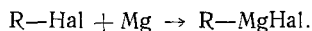
2. Взаимодействие металлорганических соединений с сероуглеродом

Первые попытки получить дитиокарбоновые кислоты при взаимодействии сероуглерода с натрий- и цинкорганическими соединениями не дали положительных результатов²⁵. В случае триэтилалюминия также были получены только следы этандитиокарбоновой кислоты²⁶. Позднее было показано, что для синтеза дитиокарбоновых кислот успешно могут быть использованы литий- и натрийорганические соединения^{27, 28}. Реакции с сероуглеродом при этом проводили в растворах диэтилового эфира и в атмосфере азота:

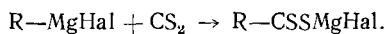


Таким образом были получены 1-нафталиндитиокарбоксилат лития $C_{10}H_7-CSSLi$ и дифенилметандитиокарбоксилат натрия $(C_6H_5)_2CH-CSSNa$.

Самое широкое применение для синтеза дитиокарбоновых кислот получили магнийорганические соединения, предложенные для этой цели в начале века^{2, 29-32}. Исходными веществами здесь служат соответствующие галогенпроизводные, которые в эфирной среде реагируют с металлическим магнием:



Некоторые авторы рекомендуют эту реакцию проводить в отсутствие воздуха, например в атмосфере азота³³. Добавление сероуглерода к раствору магнийорганических соединений вызывает образование дитиокарбоксилатов:



В свободном виде дитиокарбоновые кислоты выделяются при обработке реакционной смеси соляной кислотой.

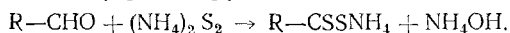
В качестве растворителей вместо диэтилового эфира предложены также диэфиры полиэтиленгликолей. Например, 2-пиридиндитиокарбоновая кислота была получена³⁴ в растворе диметилового эфира диэтиленгликоля. Синтез можно осуществить также в тетрагидрофурановой среде²⁴.

Магнийорганические соединения были применены для синтеза следующих дитиокарбоновых кислот: метандитиокарбоновой^{32, 35}, этандитиокарбоновой², пропандитиокарбоновой², 2-метилпропандитиокарбоновой², 3-метилбутандитиокарбоновой², циклогександитиокарбоновой³⁶, фенилметандитиокарбоновой^{29, 36, 37}, гидропинендитиокарбоновой³¹, бензолдитиокарбоновой^{18, 30, 33, 38-43}, 2-метилбензолдитиокарбоновой^{33, 41}, 4-метилбензолдитиокарбоновой^{32, 41, 44, 45}, 4-хлорбензолдитиокарбоновой^{41, 44}, 4-бромбензолдитиокарбоновой^{30, 47}, 2-метил-5-изопропилбензолдитиокарбоновой⁴⁸, 1-нафталиндитиокарбоновой^{30, 33, 39, 41, 49}, 2-нафталиндитиокарбоновой^{41, 47, 50}, пирролдитиокарбоновой^{41, 51-53}, 3-индолдитиокарбоновой^{41, 52, 53}, 2-метил-3-индолдитиокарбоновой⁵², 2-пиридиндитиокарбоновой³⁴, 2-хинолиндитиокарбоновой²⁴ и 2-тиофендитиокарбоновой⁴¹. Дитиокарбоновые кислоты алкильного ряда по этому способу получают с весьма низкими выходами (5—25%). В случае соединений с ароматическими радикалами выходы значительно выше, обычно от 40 до 80% (см. также⁵⁴).

3. Взаимодействие альдегидов с полисульфидами водорода и аммония

Ароматические альдегиды и полисульфид водорода в присутствии таких конденсирующих агентов, как хлорид цинка, хлористый водород, серная кислота и др., образуют коричневато-желтые или красноватые смолообразные продукты. Последние размельчают и обрабатывают водным или спиртовым раствором КОН, после чего отфильтровывают нерастворившийся остаток. Фильтрат представляет собой раствор соответствующего дитиокарбоксилата калия⁵⁵⁻⁵⁷. По этому методу синтезированы следующие дитиокарбоновые кислоты: бензолдитиокарбоновая⁵⁷, 2-оксibenзолдитиокарбоновая^{55, 57}, 2- и 4-метоксибензолдитиокарбоновые^{55, 57}, 2-фурандитиокарбоновая⁵⁸.

Метод более широкого применения все же не нашел, по-видимому, по той простой причине, что дитиокарбоновые кислоты из альдегидов удобнее получить при взаимодействии последних с полисульфидом аммония. Это взаимодействие впервые было использовано для получения бензолдитиокарбоновой кислоты⁵⁹. К этанольному раствору бензальдегида добавляли концентрированный раствор аммиака и порошок серы, после чего раствор насыщали сероводородом. Позднее было предложено раствор полисульфида аммония готовить заранее. Синтез дитиокарбоновых кислот осуществляется добавлением этого раствора к альдегиду или к этанольному раствору альдегида^{58, 60}:

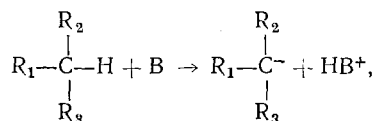


После подкисления соляной кислотой получают свободные дитиокарбоновые кислоты.

Данным методом получены следующие дитиокарбоновые кислоты: бензолдитиокарбоновая^{45, 58}, 2-хлорбензолдитиокарбоновая^{41, 45}, 4-хлорбензолдитиокарбоновая⁴⁵, 2-оксibenзолдитиокарбоновая^{41, 45, 58, 61, 62}, 4-оксibenзолдитиокарбоновая^{41, 45}, 4-метоксибензолдитиокарбоновая^{41, 45, 58, 61, 62}, 3,4-диоксибензолдитиокарбоновая^{61, 62}, 3-метокси-4-оксibenзолдитиокарбоновая^{45, 58, 61, 62}, 3,4-метилendiоксибензолдитиокарбоновая^{45, 58, 61, 62}, 4-аминобензолдитиокарбоновая⁴⁵, 4-диметиламинобензолдитиокарбоновая⁴⁵, 4-ацетанилиддитиокарбоновая⁴¹, 3-сульфобензолдитиокарбоновая⁶³, 3-сульфо-4-оксibenзолдитиокарбоновая⁶³, 1-фенил-2-этендитиокарбоновая⁶², 2-нафталиндитиокарбоновая⁶⁴, 2-фурандитиокарбоновая^{42, 58, 61, 62, 65} и 2-тиофендитиокарбоновая⁴¹. Выходы обычно составляют от 20 до 45%.

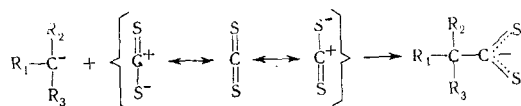
4. Реакции СН-кислот с сероуглеродом (с ксантогенатами, с тритиокарбонатами)

В присутствии достаточно сильного основания СН-кислоты реагируют с сероуглеродом с образованием дитиокарбоксилат-ионов. Предполагают, что взаимодействие осуществляется по следующему механизму⁶⁶⁻⁶⁹. Сперва протекает протолитическая реакция:

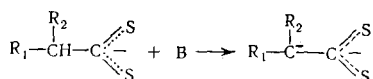


B — основание, HB⁺ — сопряженная кислота.

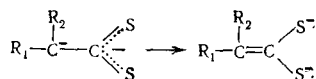
Затем идет электрофильное присоединение сероуглерода за счет его углеродного атома к основанию (карбаниону) R₁R₂R₃C⁻:



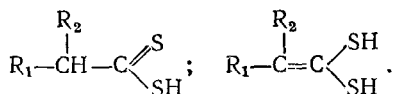
Если исходное соединение при $R_3=H$ содержит активированную метиленовую группу $R_1R_2CH_2$, то такие вещества сначала реагируют по только что рассмотренному механизму; при этом образуется $R_1R_2CH-CSS^-$. Однако, если этот дитиокарбоксилат-ион еще является достаточно сильной СН-кислотой, протекает следующая протолитическая реакция:



В результате последующего перераспределения зарядов в таких случаях затем получаются дианионы 1,1-ендители:



Здесь необходимо отметить, что воздействие кислот на 1,1-ендители может вызвать обратное превращение этих ионов в дитиокарбоксилат-ионы⁷⁰. Сами дитиокарбоновые кислоты и 1,1-ендители представляют собой изомерные соединения:

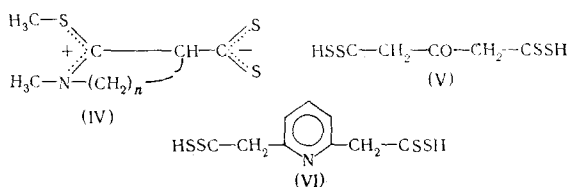


Как вытекает из вышесказанного, в тех случаях, когда в исходном соединении $R_3=H$ (или $R_3=R_2=H$), дитиокарбоновые кислоты в ходе синтеза могут оказаться только промежуточными соединениями.

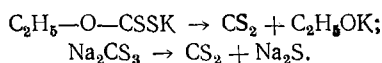
В качестве оснований применяются $NaOH$, KOH , алкоголяты $(CH_3)_2ONa$, C_2H_5ONa , $(CH_3)_3CONa$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CONa$, амид натрия $NaNH_2$, гидрид натрия NaH , в некоторых случаях даже металлический натрий. Иногда роль этого компонента выполняет аммиак в виде концентрированного водного раствора или в жидком состоянии. В качестве растворителей в зависимости от свойств реагирующих веществ могут быть использованы углеводороды (пентан, бензол), спирты (метанол, этанол), эфиры (диэтиловый эфир, диоксан, ТГФ), ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид.

Рассматриваемым методом синтезированы многие дитиокарбоновые кислоты или соответствующие 1,1-ендители. Исходными веществами при этом служили альдегиды ($R_1=CHO$; $R_3=H$)⁷¹, кетоны ($R_1=R=CO$; $R_3=H$)^{38, 72-85}, нитрометан ($R_1=NO_2$; $R_2=R_3=H$)⁸⁶⁻⁸⁸, фенолы, нафтолы, оксихинолин^{67, 89-94}, производные малоновой кислоты ($R_3=H$)^{69, 76, 82, 92-101}, пиррол, пиридин, индол, хинолин и их производные^{76, 102-108}, кетимины циклогексанона и цикlopentanона ($R_2=-(CH_2)_n-C=N-R$; $R_3=H$)^{109, 110}, соединения с сульфонильной группой ($R_1=R-SO_2$; $R_3=H$)¹¹¹, цикlopentadiенид натрия ($R_1R_2=$ циклопентадиенид-ион; $R_3=H$)^{112, 113}, производные пиразолона ($R_1R_2=$ радикал производного пиразолона; $R_3=H$)¹¹⁴⁻¹¹⁶.

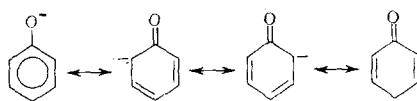
По этому способу дитиокарбоновые кислоты получены также в случае взаимодействия сероуглерода с соединением Рейссера¹¹⁷, с динитротолуолом⁷⁶, с четвертичными солями гетероциклических азотсодержащих соединений^{118, 119}. Получены также дитиокарбоновые кислоты, представляющие собой устойчивые диполи типа (IV)^{120, 121}, даже бис-дитиокарбоновые кислоты (V)¹²² и (VI)⁷⁶.



Разновидностью данного метода синтеза дитиокарбоновых кислот является способ получения этих соединений при нагревании фенолов с ксантогенатами или тритиокарбонатами щелочных металлов. При повышенной температуре эти реагенты распадаются на сероуглерод и алколят (сульфид):



Алколят- или сульфид-ион выполняют роль сильного основания, присутствие которого необходимо для осуществления реакции с сероуглеродом. Место присоединения сероуглерода при этом определяется имеющимися резонансными или таутомерными формами соответствующего фенолят-иона, например:

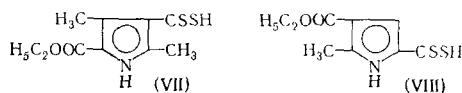


Как видно, присоединение должно иметь место либо в орто-, либо в пара-положениях.

Данным способом получены следующие дитиокарбоновые кислоты: 4-оксibenзолдитиокарбоновая¹²³, 2,4-диоксибензолдитиокарбоновая¹²⁴⁻¹²⁷, 2,4-диокси-6-метилбензолдитиокарбоновая¹²³, 2,3,4- и 2,4,6-триоксибензолдитиокарбоновые^{125, 127}, 1-окси-2-нафталиндитиокарбоновая¹²⁸ и 8-окси-7-хиолиндитиокарбоновая¹²⁴. Метод синтеза с помощью ксантогената имеет тот недостаток, что необходимо работать при повышенных температуре и давлении.

5. Другие методы получения дитиокарбоновых кислот

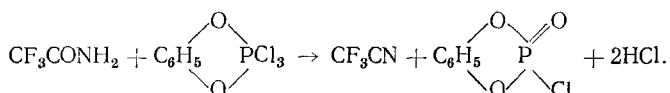
В условиях синтеза Фриделя — Крафтса (катализатор — безводный хлорид алюминия) производные пиррола реагируют с сероуглеродом. Таким образом получены кислоты (VII) и (VIII)¹²⁹.



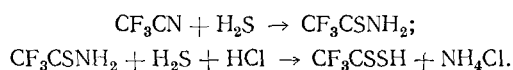
Дитиокарбоновые кислоты могут быть получены омылением их эфиров. Действием спиртового раствора KOH на соответствующие эфиры были получены метан-, этан-, бензол-, 4-метилбензол- и фенилметан-дитиокарбоновые кислоты, а также HSSC—CSSH¹³⁰. 3-Антипирин-4-

дитиокарбоновая кислота была получена при одночасовом нагревании на водяной бане ее этилового эфира с 10%-ным спиртовым раствором КОН¹³¹. 4-Дитиокарбоновые кислоты антипирина¹³² и изоантипирина¹³³ получены нагреванием их этиловых эфиров с этанольным раствором KHS (1—2 часа, на водяной бане). Для получения бензолдитиокарбоновой кислоты ее метиловый эфир омылялся при комнатной температуре раствором NaHS в течение одной ночи¹³⁴.

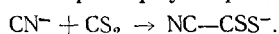
Синтез трифторметандитиокарбоновой кислоты осуществлялся исходя из трифторацетамида, который действием пирокатехинфосфортрихлорида сначала был превращен в нитрил¹³⁵:



Затем проводился тиолиз нитрила^{136, 137} с помощью смеси жидких H₂S и HCl (40° С, 28 атм, 2—3 дня):

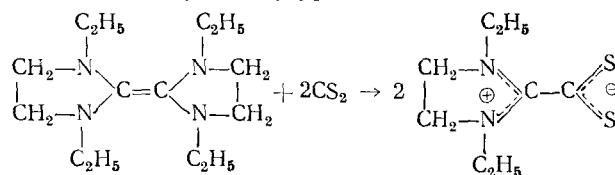


Циандитиокарбоксилат-ионы образуются^{138, 139} при взаимодействии в диметилформамидном растворе сероуглерода и цианид-ионов:

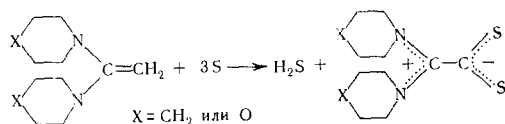


Последующим добавлением концентрированной соляной кислоты получают циандитиокарбоновую кислоту (NC—CSSH)_x.

Весьма своеобразный синтез дитиокарбоновых кислот был осуществлен в ряду пераминоэтиленов¹⁴⁰. Реакция протекала экзотермически с 98%-ным выходом по следующему уравнению:



Аналогичные цвиттер-ионы были получены¹⁴¹ также в результате взаимодействия с элементарной серой некоторых соединений, содержащих активную метиленовую группу:



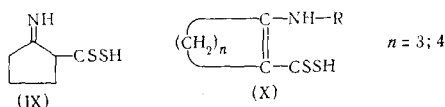
III. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. Физические свойства

Дитиомуравьиная и циандитиокарбоновая кислоты представляют собой слабоокрашенные полимерные вещества^{12, 14, 16, 138, 139, 142}. По результатам измерения электропроводности растворов рассчитан радиус дитиоформат-иона¹⁴³.

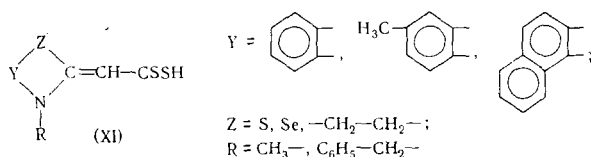
Алифатические дитиокарбоновые кислоты, а также фенилметандитиокарбоновая кислота, представляют собой маслообразные жидкости

оранжевого цвета^{2, 30, 32, 130}. То же самое относится к трифторметан-дитиокарбоновой кислоте^{126, 137}. Циклогександитиокарбоновая кислота является красновато-коричневой жидкостью³⁶. Дитиокарбоновые кислоты иминопентана (IX)⁸⁴ и его производных⁸⁵, а также производных циклопентена и циклогексена (X)¹⁰⁹ представляют собой кристаллические вещества с температурой плавления в пределах от 66 до 117° С.



Бензолдитиокарбоновая кислота, а также известные ее галоген-, метил- и изопропилпроизводные представляют собой маслообразные жидкости красного или красно-фиолетового цвета^{1, 30, 38, 44, 48, 55, 57, 130}. Маслообразными жидкостями являются также 4-окси- и 3,4-диоксibenзолдитиокарбоновые кислоты^{62, 123, 144}. 2-Окси- и 2,4-диоксibenзолдитиокарбоновые кислоты получены в виде густой, быстро затвердевающей массы красного цвета^{144, 145}. Последняя из этих кислот образует кристаллический моногидрат желтого цвета^{125, 126, 146}. Кристаллическими веществами являются 2,3,4-триокси-^{125, 128}, 4-метокси-^{55, 57, 62}, 3-метокси-4-окси-^{62, 147}, 3,4-метилендиокси-^{62, 148} и 3-сульфо-4-окси-⁶³ бензолдитиокарбоновые кислоты. 1- и 2-Нафталиндитиокарбоновые кислоты представляют собой темно-красные маслообразные жидкости^{30, 33, 149, 150}, а 1-окси-2-нафталиндитиокарбоновая кислота является кристаллическим веществом темно-желтого цвета^{86, 128}.

2-Фуран-^{62, 65, 148}, 2-пирол-^{51, 52} и 3-индол-⁵² дитиокарбоновые кислоты представляют собой маслообразные жидкости красного цвета. Однако дитиокарбоновые кислоты некоторых производных пиррола¹⁰⁸, индола¹⁰⁴, пиридина¹⁰³ и хинолина¹⁰² являются кристаллическими веществами. Дитиокарбоновые кислоты типа (XI) представляют собой желтые кристаллические вещества (т. пл. от 200 до 288° С)¹¹⁹, так же и дитиокарбоновые кислоты производных пиразолонов (т. пл. от 115 до 220° С)^{114-116, 132}. Цвиттер-ионные дитиокарбоновые кислоты получены в виде темно-красных веществ с т. пл. 178—179¹⁴⁰ и 233—236° С¹⁴¹.



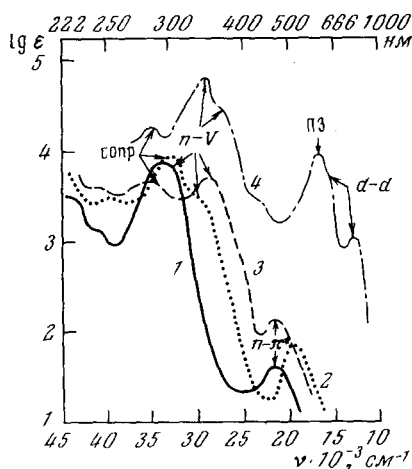
Дитиокарбоновые кислоты плохо растворяются в воде, более или менее хорошо растворяются в органических растворителях.

2. Спектры поглощения

Электронные спектры поглощения дитиокарбоновых кислот мало отличаются от спектров поглощения их эфиров^{151, 152}. В литературе приведены электронные спектры поглощения метан-¹⁵², этан-¹⁵³, циклогексан-¹⁵⁴, фенилметан-^{155, 156}, бензол-^{152, 156, 157}, 4-хлорбензол-¹⁵⁷, 4-метилбензол-¹⁵⁸, 2-оксибензол-¹⁴⁵, 4-оксибензол-^{144, 159}, 2,4-диоксибензол-^{144, 146}, 2,3,4-триоксибензол-¹⁴⁴, 4-окси-3-метоксибензол-¹⁴⁷, 1- и 2-нафталин-¹⁵⁰, пиррол- и индол-^{160, 161}, 2- и 4-хинолин-¹⁶² дитиокарбоновых кислот. В других работах представлены только численные данные, характери-

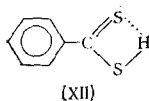
зующие максимумы поглощения (длина волны, молярный коэффициент поглощения). Такой материал имеется для метан-, триметилметан, фенилметан-, бензол- и 4-метилбензолдитиокарбоновых кислот¹⁶³, для кислот (IX)⁸⁵ и (X)¹⁰⁹, а также для цвиттер-ионных дитиокарбоновых кислот.

Отнесение полос поглощения в электронных спектрах было сделано в случае фенилметан- и бензолдитиокарбоновых кислот¹⁵⁶ (рисунок). Обнаруживаемая в видимой области спектров полоса с низкой интенсив-



Электронные спектры поглощения фенилметандитиокарбоновой кислоты в четыреххлористом углероде (1), бензолдитиокарбоновой кислоты в диэтиловом эфире (2), бензолдитиокарбоксилат-иона в воде (3) и бензолдитиокарбоксилата никеля в хлороформе (4)¹⁵⁷

ностью ($\epsilon < 100$) была отнесена к $n - \pi^*$ -переходам. Разложение этой полосы поглощения бензолдитиокарбоновой кислоты на две составляющие привело к выводу, что в дитиокарбоксильной группе существует водородная связь, согласно (XII)¹⁶⁴; энергия этой связи $4,5 \pm \pm 0,5$ ккал/моль.



В УФ-спектрах фенилметан- и бензолдитиокарбоновых кислот, а также в спектрах соответствующих анионов (см. рисунок) имеется полоса высокой интенсивности, которая была отнесена к $n - V$ -переходам¹⁵⁶. В случае бензолдитиокарбоновой кислоты и ее аниона имеется еще вторая высокоинтенсивная полоса поглощения, которая была отнесена к $\pi - \pi^*$ -переходам в сопряженной системе бензольного кольца с дитиокарбоксильной группой (на рисунке она обозначена через «сопр.»). Эти отнесения полос поглощения потом были распространены также на 4-хлор- и 4-метилбензолдитиокарбоновые кислоты¹⁶⁵.

Колебательные спектры. Для тримера дитиоумравьиной кислоты $(\text{HCSSH})_3$ получен¹⁴² спектр в диапазоне $526 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Для полимерной кислоты $(\text{HCSSH})_x$ имеются численные данные в той же области спектра^{16, 142}. Поглощение при 2500 см^{-1} отнесено к $\nu(\text{S} - \text{H})$, а поглощение при 1166 и 1048 см^{-1} — к валентным и деформационным колебаниям группы CSC.

Для циандитиокарбоновой кислоты $(\text{NC} - \text{CSSH})_x$ снят¹⁶⁶ спектр в области $526 - 4000 \text{ см}^{-1}$. При 2250 см^{-1} обнаружена полоса поглощения

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, по наличию которой делается вывод, что полимеризация этой кислоты, а также дитиомуравьиной кислоты протекает с участием группы $\text{C}=\text{S}$.

В случае метандитиокарбоновой кислоты получен¹⁶⁷ спектр жидкого ($400\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$) и газообразного ($750\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$) вещества и проведено следующее отнесение частот поглощения: $2481\text{ см}^{-1}\text{—}\nu(\text{SH})$, $1216\text{ см}^{-1}\text{—}\nu(\text{C}=\text{S})$, $581\text{ см}^{-1}\text{—}\nu(\text{C}—\text{S})$ и предположительно $860\text{ см}^{-1}\text{—}\delta(\text{SH})$. Расчет частот нормальных колебаний этой кислоты с помощью ЭВМ¹⁶⁸ привел к следующим отнесениям:

$$\begin{aligned} &2976\text{ см}^{-1} \text{— вал. CH;} \\ &2918\text{ см}^{-1} \text{— вал. CH;} \\ &2481\text{ см}^{-1} \text{— вал. SH;} \\ &1431\text{ см}^{-1} \text{— деф. CH;} \\ &1357\text{ см}^{-1} \text{— вал. CC + деф. CH;} \\ &\begin{cases} 1192 \\ 1216 \end{cases} \text{ см}^{-1} \text{— вал. CC + деф. SCC + деф. SCS + деф. CH;} \\ &\begin{cases} 1072 \\ 1107 \end{cases} \text{ см}^{-1} \text{— деф. SCC + деф. SCS + деф. SH;} \\ &903\text{ см}^{-1} \text{— вал. CC + вал. CS + деф. SH;} \\ &\begin{cases} 860 \\ 873 \end{cases} \text{ см}^{-1} \text{— вал. CS + деф. CH;} \\ &581\text{ см}^{-1} \text{— вал. CS;} \\ &406\text{ см}^{-1} \text{— деф. CCS.} \end{aligned}$$

Для трифторметандитиокарбоновой кислоты получены спектры растворов ее в четыреххлористом углероде и в сероуглероде ($670\text{--}4000\text{ см}^{-1}$)¹⁶⁹, а также численные данные по частотам поглощения^{136, 137, 169}. Сделаны следующие отнесения:

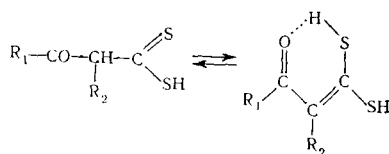
$$\begin{aligned} &2577\text{--}2580\text{ см}^{-1}\text{—}\nu(\text{SH}); \\ &1253\text{ см}^{-1}\text{—}\nu_{\text{асим}}(\text{CS}_2); \\ &933\text{--}945\text{ см}^{-1}\text{—}\delta(\text{SH})? \\ &690\text{--}691\text{ см}^{-1}\text{—}\nu_{\text{сим}}(\text{CS}_2). \end{aligned}$$

В колебательном спектре бензолдитиокарбоновой кислоты²⁰ имеются интенсивные полосы поглощения при 1690 и 1270 см^{-1} . Смещение $\nu(\text{SH})$ при переходе от спектра чистой кислоты к спектру ее 20%-ного раствора в четыреххлористом углероде указывает¹⁷⁰ на существование водородной связи $\text{S—H}\dots\text{S}$ (см. также формулу (XII)).

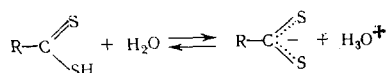
Опубликованы также колебательные спектры поглощения 2-окси-¹⁴⁵, 4-окси-¹²³ и 2,4-диокси-^{123, 146} бензолдитиокарбоновых кислот. В случае последней кислоты сделаны¹⁴⁶ следующие отнесения: $2530\text{ см}^{-1}\text{—}\nu(\text{SH})$; $1250\text{--}1240\text{ см}^{-1}\text{—}\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{S})?$, $685\text{ см}^{-1}\text{—}\nu(\text{C}—\text{S})?$. Исследование спектра 2-оксибензолдитиокарбоновой кислоты привело к выводу о существовании в этом соединении внутримолекулярной водородной связи¹⁴⁵.

3. Химические свойства

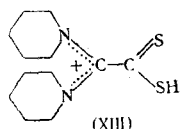
Между дитиокарбоновыми кислотами и соответствующими 1,1-ен-дитиолами может иметь место таутомерное равновесие. Существование такого равновесия обнаружено¹⁷¹ в случае дитиокарбоновых кислот, полученных при взаимодействии сероуглерода с кетонами:



С молекулами воды дитиокарбоновые кислоты вступают в протолитическое взаимодействие:



Поэтому в щелочной среде, когда ионы гидроксония связываются гидроксильными ионами, малорастворимые в воде дитиокарбоновые кислоты переходят в раствор в виде дитиокарбоксилат-ионов.



Самой сильной дитиокарбоновой кислотой является кислота (XIII) ($pK_a \sim -2$)¹⁴¹. Значения pK_a других дитиокарбоновых кислот колеблются в пределах от 1 до 3 (см. таблицу). Для нитрометандитиокарбо-

Значения pK_a дитиокарбоновых кислот в водных растворах

№ п/п	Кислота	pK_a	Ссылка на литературу
1	Дитиомуравьиная	0,85	143
2	Метандитиокарбоновая	2,55	152
3	Этандитиокарбоновая	$2,65 \pm 0,05$	153
4	Пропанон-1-дитиокарбоновая	2,5	77
5	Фенилметандитиокарбоновая	$2,05 \pm 0,04$	155
6	Бензолдитиокарбоновая	$1,92 \pm 0,06$	157
7	4-Хлорбензолдитиокарбоновая	1,7	157
8	4-Метилбензолдитиокарбо- вая	2,3	157
9	2-Оксибензолдитиокарбоновая	$1,60 \pm 0,06$	145
10	4-Оксибензолдитиокарбоновая	$2,58 \pm 0,07$	144
11	2,4-Диоксибензолдитиокар- боновая	$1,91 \pm 0,08$	144
12	2,3,4-Триоксибензолдитиокар- боновая	$1,72 \pm 0,04$	144
13	3,4-Метилendioксибензолди- тиокарбоновая	$2,29 \pm 0,07$	148
14	2-Фурандитиокарбоновая	$2,04 \pm 0,04$	148

новой кислоты найдено⁸⁸ $pK_1 < 2$ и $pK_2 \sim 5,2$ (pK_2 соответствует второй ступени протолитиза, связанной с превращением дитиокарбоксилат-иона в 1,1-ендитиолат-ион).

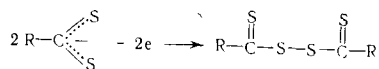
Дитиокарбоновые кислоты являются весьма реакционноспособными веществами. С текстильными изделиями они дают интенсивные цветные реакции и оставляют темные пятна на коже^{30, 32, 172}. Многие дитиокарбоновые кислоты при хранении быстро разлагаются или окисляются. Так, например, эфирный раствор бензолдитиокарбоновой кислоты можно

сохранить без существенных изменений более 1 часа только в атмосфере инертного газа¹⁷². Это относится далеко не ко всем дитиокарбоновым кислотам. Имеются также весьма устойчивые представители этого класса соединений, например дитиокарбоновые кислоты производных пиразолона^{114–116, 132}, 3-метокси-4-оксибензолдитиокарбоновая кислота¹⁴⁷, кислоты (X), (XI), (XII).

При нагревании нитрометан-⁸⁶, 2,4-диоксибензол-^{124, 126}, 2,3,4-триоксибензол-¹²⁵ и 1-окси-2-нафталин-¹²⁵ дитиокарбоновых кислот с концентрированными водными растворами щелочей происходит отщепление серы и образуются соответствующие карбоновые кислоты.

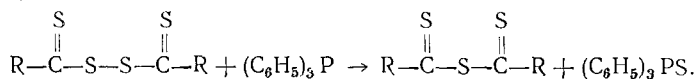
Исследовано восстанавливающее воздействие амальгамированного цинка на бензол-, 4-метоксибензол- и фенилметандитиокарбоновые кислоты в солянокислом растворе. В случае бензолдитиокарбоновой кислоты в этих условиях при 10-минутном взаимодействии в основном получен фенилметантиол $C_6H_5-CH_2-SH$ (выход 25%); образуются также стильбен и бензолкарбоновая кислота, значительные количества веществ осмолются. При полярографическом восстановлении вышеупомянутых трех дитиокарбоновых кислот в каждом отдельном случае обнаруживаются три волны. Первая из них соответствует восстановлению дисульфида, образовавшегося в растворе фонового электролита, вторая — восстановлению тиокарбонильной группы, а третья — восстановлению дитиокарбоксилат-иона⁵⁴.

Воздействие сильных окислителей ($KMnO_4$, HNO_3) на циклогексан-³⁶, 4-метилбензол-⁴⁴ и 8-окси-7-хиолин-¹²⁴ дитиокарбоновые кислоты приводит к образованию соответствующих карбоновых кислот. При окислении дитиокарбоксилатов щелочных металлов в более мягких условиях (иодом, пероксидом водорода, кислородом воздуха) обычно образуются дисульфиды, выпадающие в осадок:

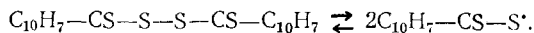


Дисульфиды, содержащие алифатические радикалы, имеют, как правило, желтый цвет, а содержащие ароматические и гетероциклические радикалы — красный цвет. Дитиомуравьиная кислота образует полимерный дисульфид^{12, 173}.

Действием трифенилфосфина дисульфиды могут быть превращены в моносульфиды¹⁷⁴:



Раствор бис(1-тионафтоил)дисульфида в расплавленном нафталине проявляет термохромические свойства, т. е. с изменением температуры меняется цвет этого раствора^{175, 176}. Это объясняется образованием свободных радикалов:



Бис(2-окси-тиобензоил)дисульфид в виде 0,005%-ного бензольного или 0,05%-ного хлороформенного раствора предложен в качестве реагента для экстракционно-колориметрического определения микрограммовых количеств никеля¹⁷⁷.

Дитиокарбоновые кислоты реагируют с производными аммиака, такими, как амины, гидроксилламин, гидразин, семикарбазид. С первичными аминами $R'-NH_2$ образуются соответствующие тиамиды $R-CS-NH-R'$. Это было использовано для тиацилирования про-

изводных урацила и пиримидина¹⁷⁸. Получены также соответствующие производные дитиокарбоновых кислот пиразолонов^{114, 115, 131} и кислот $R-CO-CH_2-CSSH$ ^{179, 180}. 1,2-Фенилендиамин в результате взаимодействия с дитиокарбоновыми кислотами дает замещенные бензимидазолы¹⁸¹. В присутствии окислителя (элементарного иода) дитиокарбоновые кислоты с циклогексиламином также образуют тиоамиды^{39, 182}. С гидроксиламином ароматические дитиокарбоновые кислоты образуют оксимы $R-CH=NOH$ ^{48, 183}, а дитиокарбоновые кислоты неароматического характера — нитрилы $R-CN$ ¹⁸³. С гидразином ароматические дитиокарбоновые кислоты образуют гидразоны $R-CH=N-NH_2$, а с метил-, фенил- и метилфенилгидразинами — соответствующие замещенные гидразоны^{23, 48, 114, 183-186}. Алифатические дитиокарбоновые кислоты с этими реагентами дают тиогидразиды $R-CS-NH-NH_2$. Семикарбазид с ароматическими дитиокарбоновыми кислотами образует семикарбазоны $R-CH=N-NH-CO-NH_2$ ^{47, 183}.

Бензолдитиокарбоновая кислота с тионилхлоридом $SOCl_2$ образует³⁸,

^{43, 134} тиобензонилхлорид $C_6H_5-C \begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow Cl \end{smallmatrix}$. Аналогично реагируют 4-метил-,

3-хлор-, 4-хлор- и 4-метоксибензолдитиокарбоновые кислоты, а также 2-тиофендитиокарбоновая кислота¹⁸⁷.

4. Применение дитиокарбоновых кислот

Дитиокарбоновые кислоты могут быть использованы в органическом синтезе как реагенты для тиоацилирования. Их реакции с азолидами лежат в основе одного из способов получения тиоамидов¹⁸⁸. Замещенные метандитиокарбоновые кислоты могут служить исходными веществами для получения соединений с серосодержащими циклами¹⁸⁹.

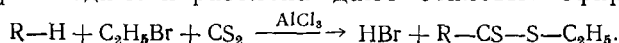
Дитиомуравьиная кислота нашла применение как реагент для введения серы в состав протеинов¹⁹⁰. Разные дитиокарбоновые кислоты были предложены в качестве эффективных ускорителей процесса вулканизации каучука^{58, 60, 61, 191}. Сополимеризация с бензолдитиокарбоновой кислотой позволяет повысить эластичность и улучшить другие свойства ряда полимеров^{192, 193}. Оксипроизводные бензолдитиокарбоновой кислоты проявляют бактерицидные и фунгицидные свойства, и могут найти соответствующее применение⁹¹.

IV. ЭФИРЫ ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

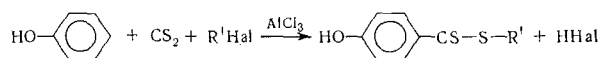
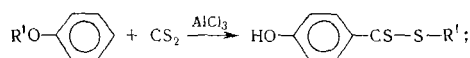
1. Методы получения

Эфиры могут быть получены из соответствующих дитиокарбоновых кислот. Исторически это первый способ получения эфиров, однако он довольно широко применяется и в настоящее время. Иногда эфиры получают алкилированием самих дитиокарбоновых кислот^{109, 119}, однако обычно для этой цели используются их соли: натриевые^{41, 44, 48, 54, 79, 194-197}, калиевые^{13, 18, 19, 24, 57, 82, 115, 116, 132, 144, 198-200}, серебряные⁵⁷, аммониевые^{146, 201}, а также магнийгалогенидные $R-CS-S-MgHal$, получаемые в ходе синтеза дитиокарбоновых кислот с помощью магнийорганических соединений^{37, 40, 202, 205}. Непосредственно с метилиодидом реагируют цвиттер-ионные дитиокарбоновые кислоты^{121, 141}. В качестве алкилирующего агента применяются диметилсульфат^{44, 48, 54, 57, 66, 82, 108, 109, 115, 116, 119, 132, 144, 195, 197, 199, 202, 203, 205}, диэтилсульфат^{24, 108, 203, 204}, метилиодид^{13, 121, 141, 146, 196, 200, 206}, этилиодид^{13, 57, 200}, пропилиодид¹³, бутилиодид⁴⁴, 4-нитробензилбромид⁴⁴, монохлоруксусная кислота^{18, 19, 37, 40, 41, 198}, а также diazometan^{108, 109, 129}.

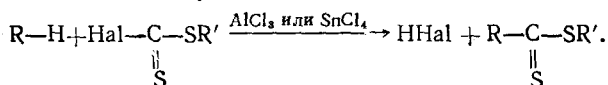
Синтез Фриделя — Крафтса для получения эфиров дитиокарбоновых кислот применяется в нескольких вариантах. С сероуглеродом и этилбромидом производные пиразолона дают этиловые эфиры^{132, 133, 207, 208}:



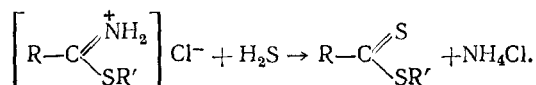
Эфиры ароматических дитиокарбоновых кислот, содержащих в ароматическом радикале группу OH, могут быть получены двумя путями^{208, 209, 210}:



Вместо сероуглерода в синтезе Фриделя — Крафтса могут быть применены эфиры галогендитиоугольной кислоты^{211, 212}:

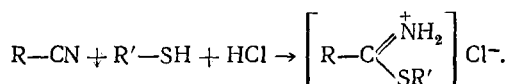


Другая группа методов получения эфиров дитиокарбоновых кислот основана на взаимодействии в безводной среде солей тиоиминоэфиров с сероводородом:



В качестве растворителя при этом первоначально был предложен диэтиловый эфир¹³⁰, однако более высокие выходы получаются в сухом пиридине²¹³.

Необходимые для этого синтеза соли тиоиминоэфиров можно получить введением хлористого водорода в смесь эквивалентных количеств нитрила и тиола^{214, 215}:



При $R=H$, т. е. когда с тиолами реагирует HCN, получают соответствующие производные дитиомуравьиной кислоты²¹⁶. Продукты присоединения HCN к кетонам $R_1R_2C(OH)CN$ дают с тиолами соли тио-

иминоэфиров типа $\left[R_1R_2C(OH)-\underset{\underset{\parallel}{SR'}}{C}=\overset{+}{N}H_2 \right] Cl^-$, которые также могут

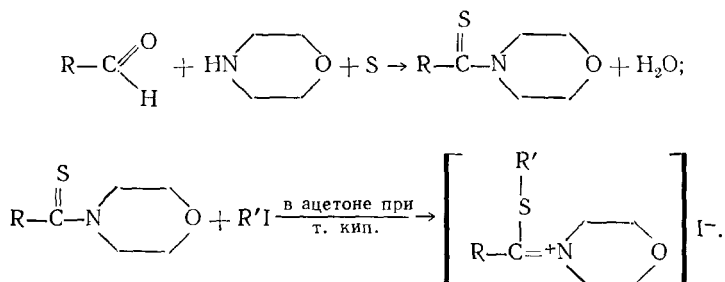
быть использованы²¹⁷ для получения соответствующих эфиров дитиокарбоновых кислот $R_1R_2C(OH)-CS-SR'$. Обработка последних тионилхлоридом $SOCl_2$ приводит к замене гидроксильной группы на хлор²¹⁷.

В последнее время предложено²¹⁸ получать соли тиоиминоэфиров из

тиоамидов $\left[R-\underset{\underset{\parallel}{S}}{C}-NH_2 \right]$ и этилтиохлорформиата $Cl-\overset{O}{\parallel}{C}-S-C_2H_5$. Для получения эфиров дитиокарбоновых кислот могут быть использованы^{219, 220} такие соли тиоиминоэфиров, в которых атомы водорода у

азота замещены углеводородными радикалами: $\left[R-\underset{\underset{\parallel}{SR'}}{C}=\overset{+}{N}R_3R_4 \right] Cl^-$.

В частном случае фрагмент $=\dot{N} \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$ может представлять собой остаток морфолина^{54, 134, 197, 221}. Соли тиоиминоэфиров тогда получают²²¹ следующим образом:

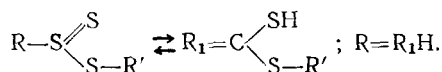


Предложены также методы получения эфиров дитиокарбоновых кислот в результате взаимодействия ненасыщенных соединений с тиолами^{222, 223} или с дитиокарбоновыми кислотами²²⁴. 1,1-Дифенил-2-тиол-2-фенилтиоэтилен при нагревании преобразуется в фенильный эфир дифенилметандитиокарбоновой кислоты²²⁵. Разработаны также методы получения эфиров фторзамещенных дитиокарбоновых кислот²²⁶.

2. Свойства эфиров

Эфиры $R-CS-S-R'$, в которых оба радикала имеют алифатический характер, являются маслообразными жидкостями желтого или оранжевого цвета. Это относится также к эфирам циклогексан- и фенилметандитиокарбоновых кислот. Однако эфиры дитиомуравьиной кислоты ($R=H$) являются тримерами, и поэтому представляют собой кристаллические вещества^{13, 200}. Если R является ароматическим, а R' алифатическим радикалом, эфиры бывают как жидкими, так и кристаллическими веществами красного цвета. Эфиры, в которых оба радикала являются ароматическими, представляют собой красные кристаллические вещества.

Если радикал R содержит группы, способные к отщеплению протона, эфир может существовать в двух формах, между которыми возможно таутомерное равновесие^{171, 227, 228}:



Эфиры дитиокарбоновых кислот нерастворимы в воде, однако обычно они хорошо растворяются во многих органических растворителях. При нагревании таких растворов могут наблюдаться термохромические явления. Так, например, раствор метилового эфира 1-нафталиндитиокарбоновой кислоты в этилбензоате или этилоксалате, а также раствор фенилового эфира дифенилметандитиокарбоновой кислоты в ксилоле при нагревании меняют свой цвет. Охлаждение этих растворов вызывает восстановление первоначальной окраски^{27, 229}.

Электронные спектры поглощения эфиров мало отличаются от спектров поглощения самих кислот¹⁵². Опубликованы работы по спектрам поглощения метиловых эфиров этан-²⁰⁵, циклогексан-²³⁰, бензол-²³⁰, 2,4-диоксибензол-¹⁴⁶, 1-нафталин-^{229, 230} и 2-нафталин-²³⁰ дитиокарбоновых

кислот, этиловых эфиров метан- и бензолдитиокарбоновых кислот¹⁵² фениловых эфиров бензол-, 4-оксibenзол-, 2,4,6-триметилбензол- и 2-тиофендитиокарбоновых кислот²¹².

В колебательных спектрах метиловых, этиловых и фениловых эфиров ароматических дитиокарбоновых кислот обнаруживаются²¹² характерные максимумы поглощения при 1050 и 1240 см^{-1} . Опубликованы численные данные по частотам поглощений этилового и изобутилового эфиров метандитиокарбоновой кислоты, а также этиловсго и бутилового эфиров этандитиокарбоновой кислоты²¹³. Сами спектры опубликованы только для метиловых эфиров 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4-дитиокарбоновой кислоты (500—4000 см^{-1})¹⁹⁹ и 2,4-диоксибензолдитиокарбоновой кислоты (685—3800 см^{-1})¹⁴⁶.

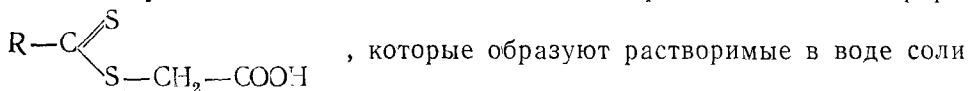
Определена магнитная проницаемость этилового эфира метандитиокарбоновой кислоты²³¹. Определены химические сдвиги ЯМР протонов в молекулах этиловых эфиров метан-, фенилметан-, бензолдитиокарбоновых кислот и метан-бис(дитиокарбоновой) кислоты²³². В случае последнего эфира определены²³³ химические сдвиги также для углевода-13.

Из химических свойств эфиров уже была отмечена их способность омыляться до соответствующих дитиокарбоновых кислот. Однако воздействие омыляющих агентов может привести также к моноитиокарбонным или даже к карбоновым кислотам^{132, 203, 208, 234}.

При восстановлении метиловых эфиров алифатических и ароматических дитиокарбоновых кислот амальгамированным цинком в соляной среде главным продуктом реакций является сульфид $\text{R}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$, в котором тионный атом серы эфира замещен двумя атомами водорода⁵⁴. При полярографическом восстановлении⁵⁴ этих эфиров значения потенциала полуволн находятся в пределах от -1 до $-1,5$ в. Потенциалы полуволн определены также для ряда фениловых эфиров²¹²; они составляют от $-0,95$ до $-1,30$ в.

3. Применение эфиров

Эфиры обычно представляют собой гораздо более устойчивые вещества, чем сами дитиокарбоновые кислоты. Поэтому зачастую именно они являются той формой, в которой сохраняют и даже используют дитиокарбоновые кислоты (например, для тиацилирования^{235, 236}). Особенно удобными для этой цели являются карбоксиметильные эфиры



щелочных металлов^{37, 40, 41, 237}. В случае необходимости путем омыления эфиров могут быть получены дитиокарбоновые кислоты¹³⁰.

Способность эфиров конденсироваться с нитрилами, представляющими собой CN -кислоты, и самоконденсироваться может быть использована в органическом синтезе²³⁸. Эфиры могут также служить исходными веществами при синтезе тиацеталей кетенов²³⁹ или промежуточными продуктами при синтезе красителей^{149, 196}. При этом красители, полученные из эфиров дитиокарбоновых кислот типа (XI), оказались весьма ценными сенсibilizаторами в производстве фотоматериалов¹¹⁹.

В литературе имеется указание на возможность применения эфиров в качестве антиоксидантов смазочных масел²²⁴, а также в качестве бактерицидных и фунгицидных средств⁹¹.

V. ДИТИОКАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ

1. Получение и свойства

В дитиокарбоксилатах щелочных и щелочноземельных металлов между анионом и катионом имеется ионная связь. Поэтому они хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих дитиокарбоксилатов обычно получают в результате взаимодействия дитиокарбоновых кислот с растворами щелочей. Многие дитиокарбоксилаты натрия и калия в водных растворах устойчивы в течение нескольких месяцев⁴⁵. Однако циандитиокарбоксилаты щелочных металлов в водных растворах быстро разлагаются¹³⁸, а трифторметандитиокарбоксилаты щелочных металлов получить вообще не удастся вследствие сильного электронопритягивающего влияния трифторметильной группы¹³⁷. Выпариванием в вакууме водных растворов получены в твердом виде бензолдитиокарбоксилат натрия^{42, 156} и фенилметандитиокарбоксилат натрия¹⁵⁶, а выпариванием метанольных растворов — дитиоформиат калия^{15, 240}. 4-Пиридиндитиокарбоксилат калия получен в твердом виде добавлением диэтилового эфира к упаренному метанольному раствору соли²³.

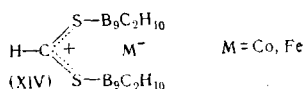
Дитиокарбоксилаты аммония также являются хорошо растворимыми в воде ионными соединениями. Лишь 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксилат аммония из аммиачных растворов выделяется в осадок^{84, 241}. Дитиокарбоксилаты четырехзамещенных оснований аммония могут быть получены в кристаллическом виде. В ряде случаев они осаждаются при сливании водных растворов дитиокарбоксилата натрия и галогенида четырехзамещенного основания аммония. Таким образом получены соответствующие соли 1-нафталин-^{49, 149, 242}, 2-нафталин-^{50, 64}, 2-окси-1-бензол-¹⁴⁵, 1-окси-2-нафталин-²⁴³ и 3-индол-⁵³ дитиокарбоновых кислот. В других случаях для выделения продукта реакции применяется охлаждение или экстрагирование хлороформом с последующим добавлением другого растворителя, который вызывает осаждение. Таким образом получены четырехзамещенные аммониевые соли водород-²⁴⁰, бензол-, 4-хлорбензол- и 4-метилбензол-²⁴⁴, фенилметан-²⁴⁵, 2- и 4-хинолин-²⁴ дитиокарбоновых кислот. Для получения циандитиокарбоксилата тетраэтиламмония вместо галогенида применяется гидроксид тетраэтиламмония¹³⁸.

Получен также ряд дитиокарбоксилатов тетрафенилфосфония^{53, 148, 153, 240}, тетрафениларсония^{15, 24, 139, 149, 154, 240, 242} и трифенилолова²⁴⁰. Определена растворимость некоторых нафталин-¹⁴⁹, пиррол- и индол-²⁴⁶ дитиокарбоксилатов ониевых оснований.

Введение ионов переходных или непереходных элементов в водные растворы ионных дитиокарбоксилатов во многих случаях вызывает образование соответствующих внутрикомплексных дитиокарбоксилатов. Последние являются нерастворимыми в воде веществами и выпадают в осадок. Из непереходных элементов с дитиокарбоксилат-ионами реагируют ионы галлия, индия, таллия, германия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы, висмута и селена. Из переходных элементов внутрикомплексные дитиокарбоксилаты образуют ионы ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, железа, кобальта, никеля, рутения, осмия, родия, иридия, палладия, платины, меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути. Дитиокарбоксилаты большинства платиновых металлов при обычной температуре образуются медленно, однако эти реакции можно ускорить нагреванием. В литературе имеется указание на взаимодействие дитиокарбоксилат-ионов с ионами циркония¹⁰⁸. Из актиноидов с дитиокарбоксилат-ионами реагирует уран.

Дитиокарбоксилаты металлов могут быть получены также из металл-органических соединений в результате разрыва связи $C-Me$ и внедрения по месту разрыва сероуглерода; этому вопросу посвящена часть обзора²⁴⁷. К таким реакциям относится также взаимодействие металл-органических соединений с сероуглеродом, используемое для синтеза дитиокарбоновых кислот (см. главу II). В литературе имеется указание на возможность получения этим путем дитиокарбоксилатов диалкил-алюминия, -галлия и -индия²⁴⁸, хотя позднее тем же автором эти вещества были получены другим способом²⁴⁹. Успешно метод применен для получения дитиокарбоксилато-карбониллов марганца и рения общей формулы $R-CSSMe(CO)_4$, где $R=CH_3$, C_6H_5 , $CH_3-C_6H_5$, $Cl-C_6H_5$, $C_6H_5-CH_2$ и $(C_6H_5)_3C$ ²⁵⁰⁻²⁵³. Однако попытки получить из тетраэтил-свинца и сероуглерода этандитиокарбоксилат триэтилсвинца не дали положительных результатов²⁵⁴. Для получения дитиокарбоксилато-карбониллов марганца и рения можно использовать также соответствующие дитиокарбоновые кислоты (бензол-^{20, 255, 256}, трифторметан-¹³⁵) или их хлорангидриды (C_6H_5-CSCl ²⁵⁷).

Из смешанных дитиокарбоксилатов получены, кроме того, следующие комплексы, содержащие в качестве лигандов дитиоформиат-ионы: $Re(CO)_2(HCSS)[P(C_6H_5)_3]_2$ ²⁵⁸, $Ru(HCSS)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ ²⁵⁹, (XIV)²⁶⁰⁻²⁶². Рентгенографическим путем выяснена их структура.



2. Спектры поглощения

Первые электронные спектры поглощения дитиокарбоксилатов металлов были сняты уже в двадцатых годах¹⁵². Однако основной материал по этим спектрам опубликован в течение последних 7—8 лет. В литературе приведены спектры или числовые данные, характеризующие максимумы поглощения, дитиоформиатов^{15, 240}, метан-^{152, 153, 163, 263}, этан-¹⁵³, триметилметан-¹⁶³, фенилметан-^{155, 156, 163, 263-258}, циклогексан-¹⁵⁴, бензол-^{152, 156, 163, 264, 269-274}, 2-оксибензол-²⁷⁵, 4-оксибензол-^{159, 276}, 2,4-диоксибензол-^{277, 278}, 2,3,4-триоксибензол-²⁷⁷, 3-метокси-4-оксибензол-¹⁴⁷, 4-хлорбензол-^{270, 271, 274, 279}, 4-метилбензол-^{163, 270-274}, 1-нафталин-²⁸⁰, 1-окси-2-нафталин-²⁴³, пиррол- и индол-²⁸¹, 2-амино-1-циклопентен-1-⁸⁴ дитиокарбоксилатов ряда металлов.

На основании сопоставления спектра поглощения дитиоформиат-иона со спектром поглощения тиолформиат-иона $HCOS^-$ были сделаны²⁴⁰ следующие отнесения: 225 нм, $n-\sigma^*$; 331 нм, $\pi-\pi^*$; 386 нм, $n-\pi^*$.

По электронным спектрам поглощения бензол- и фенилметандитиокарбоксилатов свинца, индия, хрома (III), кобальта (III), родия (III), иридия (III), никеля (II), палладия (II) и платины (II) сделан вывод¹⁵⁶, что в комплексах ML_2 хромофоры MS_4 имеют плоско-квадратное строение, а в комплексах ML_3 хромофоры MS_6 являются псевдооктаэдрическими. Сделано также предварительное отнесение полос поглощения (в качестве примера на рисунке приведен спектр бензол-дитиокарбоксилата никеля).

При этом полосы в областях 208—222 и 250—268 нм признаны полосами поглощения бензольного кольца. Находящиеся в области 295—345 нм одна или несколько интенсивных полос отнесены к $n-V$ -переходам. Полосы, возникновение которых обусловлено электронными пере-

ходами в сопряженной системе бензольного кольца и дитиокарбоксылной группы, лежат между полосами поглощения бензольного кольца и $n-V$ -переходов. В области 333—455 нм имеются полосы, которых нет в спектрах свободных лигандов. Они отнесены к полосам переноса заряда (ПЗ). Выше 455 нм в случае переходных элементов обнаруживаются слабые полосы поглощения $d-d$ -переходов в хромофорах MS_4 и MS_6 .

Примерно такие же отнесения позднее были сделаны по электронным спектрам поглощения метандитиокарбоксилатов ванадия²⁶³, никеля и цинка¹⁶³, по триметилметандитиокарбоксилату никеля¹⁶³, по бензолдитиокарбоксилатам железа²⁶⁴, ванадия²⁶³, никеля и цинка¹⁶³, по 4-метилбензолдитиокарбоксилатам ванадия²⁶³, никеля и цинка¹⁶³, по фенилметандитиокарбоксилатам железа²⁶⁴, ванадия²⁶³, никеля и цинка¹⁶³.

По электронным спектрам поглощения 2,4-диоксибензолдитиокарбоксилатов мышьяка, висмута, индия, галлия, сурьмы, ртути(II), свинца, олова(II), цинка и платины(II) сделан вывод²⁷⁸, что полоса поглощения в области 390—420 нм возникает в результате $n-\pi^*$ -переходов. С этим все же трудно согласиться, так как эта полоса имеет высокую интенсивность (молярные коэффициенты поглощения от $4 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^4$).

Колебательные спектры или числовые данные по этим спектрам опубликованы для дитиоформатов^{15, 240}, циан-¹⁶⁶, метан-^{168, 252, 253, 263, 282}, 2-амино-1-циклопентен-1-^{84, 283}, бензол-^{252, 253, 263, 284-288}, 4-метилбензол-^{253, 283, 289}, 4-хлорбензол-²⁵³, 4-изопропилбензол-²⁸⁹, 2,4-диоксибензол-²⁹⁰ и 1-нафталин²⁶⁵-дитиокарбоксилатов ряда металлов.

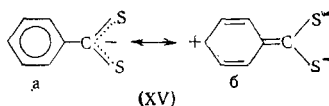
В спектре дитиоформата калия²⁴⁰ сделаны следующие отнесения (частоты в cm^{-1}): 1250 — $\delta_{асим}$ (SCS), 988 — $\nu_{асим}$ (SCS), 848 — $\nu_{сим}$ (SCS).

Сравнение спектров метандитиокарбоксилатов натрия и свинца со спектрами дейтерированных аналогов привело²⁸² к следующим отнесениям: 1141 — ρ (CH_3), $\nu_{асим}$ (CSS), 602 — $\nu_{сим}$ (CSS), 464 — ω (CSS); 372 — δ (CSS); 348 — ρ (CSS). По спектрам смешанных метандитиокарбоксилато-карбонильных комплексов^{252, 253} сделаны следующие отнесения: 1146 — $\nu_{асим}$ (CS_2); 616 — $\nu_{сим}$ (CS_2). Расчет¹⁶⁶ нормальных колебаний метандитиокарбоксилат-иона и его дейтерированного аналога позволил сделать следующие отнесения:

- 2976 cm^{-1} — вал. CH;
- 2915 cm^{-1} — вал. CH;
- 1449 cm^{-1} — деф. CH;
- 1349 cm^{-1} — вал. CC + деф. CH;
- 1141 cm^{-1} — вал. CC + вал. CS + деф. SCS + деф. CCS;
- $\begin{cases} 1115 \\ 1065 \end{cases} cm^{-1}$ — вал. CS + деф. SCC + деф. CH;
- 983 cm^{-1} — деф. CH;
- 865 cm^{-1} — вал. CS + деф. SCC + деф. CH;
- 602 cm^{-1} — вал. CS + вал. CS;
- 372 cm^{-1} — деф. SCS + деф. SCC;
- 348 cm^{-1} — деф. SCC.

Спектрам бензолдитиокарбоксилатов посвящен ряд работ, однако отнесение частот поглощения в них не является одно-

значным. В спектрах бензолдитиокарбоксилатов свинца, кадмия и таллия колебания в группе CS_2 приписываются²⁸⁴ частоты в области 940—1000 см^{-1} . При исследовании^{286, 287} спектров бензолдитиокарбоксилатов никеля(II), палладия(II), кобальта(III), хрома(III), индия, родия(III), свинца и железа(III) сравнение со спектрами комплексов дейтерированных аналогов привело к следующим отнесениям: 1000—980 — $\nu_{\text{асим}}$ (CSS); 950—940 — $\nu_{\text{сим}}$ (CSS); 670—660 — δ (CSS); 370—360 — $\nu_{\text{асим}}$ (MeSS); 320—310 — $\nu_{\text{сим}}$ (MeSS). Кроме того, различия в частотах колебаний бензольного кольца в случае различных комплексообразователей привели к выводу, что с увеличением сродства центрального иона к электронам увеличивается вклад резонансной формы лигандов (XV, б):



Последующее изучение²⁸⁸ спектров бензолдитиокарбоксилатов калия, таллия(I), свинца, кадмия, ртути(II) и индия все же дало основание для нового отнесения некоторых частот. Полоса при 585—589 см^{-1} была отнесена к колебаниям γ (CSS), а при 330—320 см^{-1} — к δ (CSS). Возникли возражения против отнесения полосы при 950 см^{-1} к колебаниям ν (CS_2), а полосы при 670 см^{-1} — к колебаниям δ (CSS). К последним была отнесена полоса при 350—300 см^{-1} .

В спектрах смешанных бензолдитиокарбоксилато-карбонильных комплексов^{252, 253} были сделаны следующие отнесения: 1267 — $\nu_{\text{асим}}$ (CS_2); 613—631 — $\nu_{\text{сим}}$ (CS_2). Отнесения сделаны также в спектрах 4-метилбензол-^{253, 289}, 4-хлорбензол-²⁵³ и 4-изопропилбензол-²⁸⁹-дитиокарбоксилатов. В спектрах 2,4-диоксибензолдитиокарбоксилатов²⁹⁰ полосы в области 1260—1220 см^{-1} и при 590 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям в CS_2 -группе. К колебаниям этой же группы отнесены полосы при 990—970 см^{-1} .

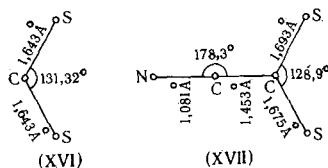
В спектрах 1-нафталиндитиокарбоксилатов²⁸⁵ к валентным колебаниям группы CSS отнесены полосы поглощения в области 1020—990 см^{-1} .

3. Структура дитиокарбоксилатов металлов

Магнитные свойства бензол- и фенилметандитиокарбоксилатов железа(III) свидетельствуют о наличии низкоспиновых комплексов^{264, 291}. Бензол- и фенилметандитиокарбоксилаты кобальта(III), индия, родия(III), палладия(II), иридия(III) и платины(II) являются диамагнитными, однако соответствующие комплексы хрома(III) — парамагнитными¹⁵⁶. Диамагнитными являются также 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксилаты никеля(II), платины(II), меди(II), цинка и кадмия, что указывает на плоско-квадратную координацию атомов серы^{283, 292}. По измерениям магнитного момента выяснено^{263, 293}, что ванадий как комплексообразователь в метан-, фенилметан-, бензол- и 4-метилбензолдитиокарбоксилатах имеет степень окисления +4. Метан-, триметилметан-, фенилметан-, бензол- и 4-метилбензолдитиокарбоксилаты никеля, судя по их магнитным свойствам¹⁶³, являются низкоспиновыми комплексами. Магнитная проницаемость определена также для 1-нафталиндитиокарбоксилата меди(I)²⁹⁴.

Данных, полученных с помощью ЭПР, пока немного^{263, 295, 296}.

Рентгенографическим методом исследован ряд дитиокарбоксилатов металлов и выяснена их структура. Основные данные, полученные при исследовании дитиоформата калия²⁹⁷, представлены в формуле (XVI). В смешанных дитиоформат-карбонильных комплексах^{258, 259} длина связей C—S находится в пределах 1,64—1,70 Å. В случае циандитиокарбоксилат-иона^{298, 299} получены данные, показанные в формуле (XVII).

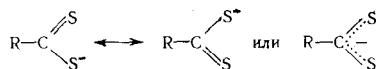


Атомы серы вокруг центрального атома в бензолдитиокарбоксилате цинка $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS})_2$ образуют сильно искаженный тетраэдр³⁰⁰, в бензолдитиокарбоксилате ванадия $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS})_4$ и в фенилметандитиокарбоксилате ванадия $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CSS})_4$ они образуют почти идеальный додекаэдр^{263, 301, 302}, а в бензолдитиокарбоксилате хрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS})_3$ — искаженный октаэдр³⁰³.

Триметилметандитиокарбоксилат никеля $\text{Ni}[(\text{CH}_3)_3\text{C}—\text{CSS}]_2$ в кристаллическом состоянии является димером, так как между атомами никеля и атомами серы другой молекулы существуют связи³⁰⁴. Координация атомов серы плоско-квадратная. Димером является также фенилметандитиокарбоксилат никеля $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CSS})_2$, однако в молекуле этого комплекса имеется связь между атомами никеля³⁰⁵. Вокруг каждого атома никеля атомы серы расположены в одной плоскости. Бензолдитиокарбоксилат никеля $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS})_2$ представляет собой тример, образовавшийся вследствие наличия связей между атомами никеля и атомами серы другой молекулы³⁰⁶. Координация атомов серы вокруг никеля является плоско-квадратной.

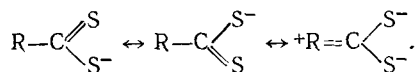
В димерном бензолдитиокарбоксилате палладия $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSS})_2$ имеются связи между палладием и атомами серы второй молекулы комплекса³⁰⁷. Однако димер 4-изопропилбензолдитиокарбоксилата платины $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7—\text{C}_6\text{H}_4\text{CSS})_2$ образуется за счет возникновения связи между атомами платины^{289, 308}. Атомы серы в этом соединении образуют квадратную антипризму, в двух гранях которой находятся атомы платины. Два лиганда при этом являются мостиковыми и связаны как с одним, так и с другим атомом платины.

Во всех исследованных рентгенографическим методом дитиокарбоксилатах обе связи между углеродом и серой являются почти одинаковыми. Это свидетельствует о выравнивании электронной плотности:



Длина связи между углеродом дитиокарбоксильной группы и углеродом радикала R зависит от характера этого радикала. Если он является алифатическим (это относится также к $\text{C}_6\text{H}_5—\text{CH}_2$), длина этой связи соответствует длине одинарной связи. Однако, если радикал имеет ароматический характер (C_6H_5), длина этой связи находится в пределах 1,4—1,5 Å. Это свидетельствует о частично двойном характере связи, т. е. о наличии сопряжения по всему лиганду, что согласуется с выво-

дами, сделанными при изучении колебательных спектров (см. формулу (XV)). В структуру лиганда, таким образом, вклад дают три резонансные формы:



4. Комплексные дитиокарбоксилаты металлов в растворах

Комплексные дитиокарбоксилаты могут быть извлечены из водной среды органическими растворителями. Качественно проверена экстрагируемость различными экстрагентами бензол-³⁰⁹, 1-нафталин-³¹⁰, пиррол- и индол-⁵³, 2- и 4-хинолин-¹⁶² дитиокарбоксилатов металлов. Зависимость оптической плотности экстракта от pH водной фазы выяснена в случае экстрагирования циклогексан-¹⁵⁴, фенилметан-^{155, 265–268}, бензол-^{269, 274}, 2-оксibenзол-^{148, 275}, 4-оксibenзол-^{159, 276}, 2,4-диоксibenзол-^{277, 278}, 2,3,4-триоксibenзол-²⁷⁷, 3,4-метилendioксibenзол-¹⁴⁸, 4-хлорбензол-^{270, 271, 274, 279}, 4-метилбензол-^{270–274}, 1-нафталин-²⁸⁰, 2-нафталин-⁵⁰, 2-фуран-¹⁴⁸, индол- и пиррол-^{281, 311} дитиокарбоксилатов. Многие из них экстрагируются из весьма кислой среды.

Молекулярная масса растворенных в бензоле фенилметан- и бензолдитиокарбоксилатов хрома(III), кобальта(III), индия, родия(III), палладия(II), иридия(III) и платины(II) была определена осмометрическим методом¹⁵⁶. Тем же методом в хлороформенных растворах определена молекулярная масса фенилметан- и бензолдитиокарбоксилатов железа(III)²⁶⁴. В растворах определена также молекулярная масса метан-, фенилметан-, бензол- и 4-метилбензолдитиокарбоксилатов ванадия²⁶³, метан-, триметилметан-, фенилметан-, бензолдитиокарбоксилатов никеля¹⁶³ и смешанного комплекса²⁰ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSMn}(\text{CO})_4$. Полимерных частиц при этом не было обнаружено, за исключением триметилметандитиокарбоксилата никеля.

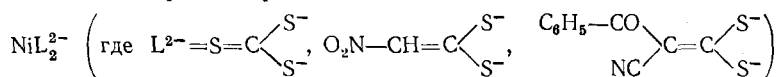
Для определения состава экстрагированных дитиокарбоксилатов использованы обычно применяемые методы: изомольярных серий, молярных отношений, сдвига равновесия и другие, а также зависимость функции образования³¹² и функции Ледена³¹³ от избытка лигандов. В большинстве случаев состав комплексов соответствует валентности комплексобразователя^{147, 159, 267–271, 273–287, 277, 278, 280, 287, 311}. Однако имеются исключения; например, никель образует несколько соединений^{159, 276}, двухвалентный кобальт реагирует в отношениях 1:3^{159, 267, 270, 275, 277, 287}, молибден(V, VI) в отношениях 1:2 или 1:3^{147, 275, 277, 280}.

Константа устойчивости 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксилата осмия ($2,5 \cdot 10^9$) определена в водно-этанольной среде³¹⁴. Для ряда дитиокарбоксилатов определены значения двухфазных констант устойчивости (отношения концентрации комплексов в органической фазе к произведению концентраций ионов металла и свободных лигандов в водной фазе). В системе вода — хлороформ эти константы для 1-нафталиндитиокарбоксилатов³¹⁵ имеют значения от 10^9 до 10^{40} . Найденные в системе вода — 3-метилбутанол значения двухфазных констант устойчивости оксibenзолдитиокарбоксилатов³¹⁶ находятся в пределах от 10^9 до 10^{22} , а 2,4-диоксibenзолдитиокарбоксилатов²⁷⁸ — в пределах от 10^5 до 10^{16} .

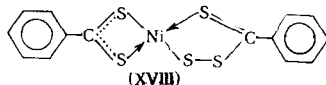
Имеются попытки хроматографического разделения 1-нафталиндитиокарбоксилатов, используя в качестве растворителя смеси толуола и гептана^{317, 318}.

5. Пертиокарбоксилаты металлов

В конце сороковых годов было обнаружено³¹⁹, что бензолдитиокарбоксилат никеля $(C_6H_5CSS)_2Ni$ присоединяет серу с образованием соединения, в котором на каждый атом никеля имеется 5 атомов серы. Непосредственно после установления этого факта предполагали, что образовавшееся соединение представляет собой двухъядерный комплекс четырехвалентного никеля³¹⁹⁻³²¹. Однако исследование реакций присоединения элементарной серы к 1,1-ен-дитиольным комплексам никеля



показало, что никель при этом остается двухвалентным, и атом серы внедряется в четырехчленное хелатное кольцо, превращая его в пятичленное³²². Это навело на мысль, что аналогично осуществляется присоединение серы к бензолдитиокарбоксилату никеля. Несколько позднее было показано³²³, что при этом действительно образуется бензолпертио-бензолдитиокарбоксилат никеля (XVIII).



Теперь уже получен ряд других пертио-дитиокарбоксилатов, а также пертиокарбоксилатов таких металлов, как цинк, никель, железо(III), кобальт(III), палладий(II) и платина(II)^{292, 324-327}. Для этого сперва синтезируют пертиокарбоксилаты цинка. В тетрагидрофурановом растворе к соответствующему альдегиду $R-CHO$ добавляют $(NH_4)_2S_2$ и образовавшиеся пертиокарбоксилат-ионы осаждают в виде цинкового комплекса $(R-CS-SS)_2Zn$. Последнее соединение используется для получения пертиокомплексов других элементов с помощью соответствующих реакций обмена.

Следует все же отметить, что образование пертиокомплексов было обнаружено также при непосредственном взаимодействии двухвалентных ионов никеля и кобальта с 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксилат-ионами; при этом одна молекула реагента разлагается и высвобождает атом серы, необходимый для образования пятичленного хелатного цикла²⁹².

Опубликованы электронные спектры поглощения ряда пертио- и пертио-дитиокомплексов^{163, 324, 326}. При переходе от бензол-дитиокарбоксилата никеля к бензолдитио-пертиокарбоксилату наблюдается гипсохромный сдвиг полосы переноса заряда (~ 60 нм), а при переходе к бис(пертио)комплексу никеля сдвиг еще больше (~ 180 нм)³²⁴.

Рентгеноструктурный анализ пертиокарбоксилатных комплексов цинка³²⁸, никеля³²⁶⁻³²⁸ и железа(III)^{325, 329} показывает, что все атомы пятичленного хелатного цикла находятся в одной плоскости.

6. Применение дитиокарбоксилатов металлов

Ввиду хорошей устойчивости на воздухе и в щелочных водных растворах дитиокарбоксилаты четырехзамещенных оснований аммония, фосфония и арсония могут быть использованы в качестве удобной формы для хранения дитиокарбоновых кислот. Эти соединения предложены также в качестве аналитических реагентов²⁴².

В аналитической химии дитиокарбоксилаты используются для открытия и определения соответствующих элементов. Для открытия ионов ни-

келя предложено применять антипирин-, 3-антипирин- и изоантипирин-дитиокарбоксилаты натрия³³⁰. Трехвалентный мышьяк можно открыть с помощью 1-нафталиндитиокарбоксилата тетраэтиламмония³³¹.

Циклогександитиокарбоксилат палладия может быть использован для экстракционно-фотометрического определения этого элемента¹⁵⁴. Для экстракционно-фотометрического определения соответствующих элементов предложено использовать бензолдитиокарбоксилат палладия³³², 4-метил- и 4-хлорбензолдитиокарбоксилаты железа¹⁶⁵, 3-метокси-4-оксибензолдитиокарбоксилат молибдена¹⁴⁷, 4-оксибензолдитиокарбоксилат никеля²⁷⁶, 1-нафталиндитиокарбоксилат мышьяка³³³, 2-оксинафталиндитиокарбоксилат никеля³³⁴, 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксилат никеля²⁴¹. В случае 1-оксинафталиндитиокарбоксилата никеля³³⁵ и 2-амино-1-циклопентен-1-дитиокарбоксилата осмия³¹⁴ фотометрируются водно-этанольные растворы, в которых растворимость этих комплексов достаточно высока. 2-Оксинафталиндитиокарбоксилат никеля может быть использован также для гравиметрического определения никеля³³¹.

Предложено несколько методов количественного определения элементов с помощью антипирин-, 3-антипирин- и изоантипириндитиокарбоновых кислот. С этими реагентами гравиметрически можно определять никель³³⁰ и кобальт³³⁶. Раствор антипирин-4-дитиокарбоксилата кобальта в пиридине пригоден для фотометрического определения кобальта³³⁷. Хлороформенный раствор антипирин-4-дитиокарбоксилата никеля можно применять для определения ртути: уменьшение интенсивности окраски при встряхивании с растворами солей ртути пропорционально количеству ртути³³⁸. Реакцию обмена, происходящую при встряхивании водного раствора нитрата никеля с хлороформенными растворами антипирин-4-дитиокарбоксилатов висмута, свинца и таллия, можно использовать для фотометрического определения последних трех элементов³³⁹.

Ряд дитиокарбоксилатов металлов являются высокоэффективными фунгицидами и могут быть применены для защиты плодовых деревьев от грибковых заболеваний. Для этой цели предложены нитрометан-⁸⁷, ³⁴⁰, бензол-³⁴¹, хлорбензол- (от моно- до пентахлор-) ³⁴², ³⁴³ и 2-оксинафталин-³⁴⁴ дитиокарбоксилаты. Дитиокарбоксилаты металлов могут быть применены в качестве ускорителей процесса вулканизации каучука. Предполагают, что они при этом способствуют расщеплению восьмичленной молекулы серы³⁴⁴.

В виде 2,4-диоксибензолдитиокарбоксилатов с поверхности кремниевых *p-n*-структур могут быть удалены различные примесные элементы, в результате чего сильно увеличиваются напряжения пробоя и уменьшаются токи утечки³⁴⁵. Водно-растворимые соли могут быть очищены от примесей тяжелых металлов добавлением этанольного раствора 2,4-диоксибензолдитиокарбоновой кислоты: вместе с осадком кислоты в твердую фазу переходят дитиокарбоксилаты примесных элементов³⁴⁶.

В качестве собирателя при флотации руд предложено применять 1-нафталиндитиокарбоксилат тетраэтиламмония, который эффективно флотирует ряд сульфидных минералов³⁴⁷.

VI. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Методом Хюккеля вычислена энергия $\pi-\pi^*$ -перехода в дитиокарбоксилат-группе³⁴⁸. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым поглощением метандитиокарбоксилата натрия.

Для девяти дитиокарбоновых кислот вычислены энергии низших незанятых и высших занятых МО³⁴⁹. Значения энергии низших незанятых уровней коррелируются с полярографическими потенциалами полуволн дитиокарбоновых кислот и их эфиров³⁵⁰.

Результаты вычисления величины энергии $n-\pi^*$ и $\pi-\pi^*$ -переходов в молекулах 19 дитиокарбоновых кислот удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, полученными из электронных спектров поглощения соответствующих метиловых эфиров²³⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fleischer, Lieb. Ann., 140, 234 (1866).
2. J. Houben, H. Pohl, Ber., 40, 1725 (1907).
3. Shang-Hsiang Chiang, Hua Hsueh Tung Pao, 1962, № 2, 29.
4. E. Reid, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, v. IV, Chemical Publishing Co., Inc. N. Y., 1962, p. 37.
5. Г. П. Рудзит, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 113 (1967).
6. D. Coucouvanis, Progress in Inorganic Chemistry, 11, 233 (1970).
7. F. Becke, H. Hagen, Chem. Ztg., 93, 474 (1969).
8. R. Mayer, Z. Chem., 13, 321 (1973).
9. Пат. ФРГ 1274121 (1969); РЖХим., 1970, № 10, H200.
10. Пат. США 3636089 (1972); см. ⁹.
11. H. Klinger, Ber., 15, 861 (1882).
12. T. G. Levi, Atti r. Accad. dei Linzei, [5] 32, 569 (1923).
13. T. G. Levi, Там же, [6] 9, 170 (1929).
14. A. R. Todd, F. Bergel, Karimullah, R. Keller, J. Chem. Soc., 1937, 361.
15. G. Gattow, M. Dräger, R. Engler, Naturwissenschaften, 58, 53 (1971).
16. G. Gattow, R. Engler, Там же, 58, 53 (1971).
17. A. Engelhardt, P. Latschinoff, Z. Chem., 11, 455 (1868).
18. B. Holmberg, Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 17A, № 23, 1 (1944).
19. J. C. Crawhall, D. F. Elliott, J. Chem. Soc., 1951, 2071.
20. I. A. Cohen, F. Basolo, Inorg. Chem., 3, 1641 (1964).
21. Бельг. пат. 668463 (1965); С. А., 65, 5418 (1966).
22. Нидерландск. пат. 131464 (1971); РЖХим, 1971, № 22, H109.
23. H.-B. König, W. Siefken, H. Offe, Chem. Ber., 87, 825 (1954).
24. М. Я. Пейнбер, Э. Ю. Янсон, П. Ф. Каган, Уч. зап. Латв. ГУ, 117, 174 (1970).
25. C. V. Jørgensen, J. prakt. Chem., 66, 28 (1902).
26. H. Reinheckel, D. Jahnke, Chem. Ber., 99, 23 (1966).
27. A. Schönberg, S. Nickel, D. Cernik, Ber., 65, 289 (1932).
28. A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kaltschmitt, E. Petersen, H. Schulten, Там же, 66, 237 (1933).
29. J. Houben, L. Kesselkaul, Там же, 35, 3695 (1902).
30. J. Houben, Там же, 39, 3219 (1906).
31. J. Houben, H. Doescher, Там же, 39, 3503 (1906).
32. J. Houben, H. Pohl, Там же, 40, 1303 (1907).
33. H. Wuyts, Bull. Soc. chim. Belg., 38, 195 (1929).
34. Англ. пат. 829243 (1960); С. А., 54, 21139 (1960).
35. R. W. Bost, O. L. Shealy, J. Am. Chem. Soc., 73, 24 (1951).
36. R. W. Bost, W. W. Williams, Там же, 52, 4991 (1930).
37. A. Kjaer, Acta chem. Scand., 6, 327 (1952).
38. F. Bloch, Compt. rend., 204, 1342 (1937).
39. G. Alliger, G. E. P. Smith, jr., E. L. Carr, H. P. Stevens, J. Org. Chem., 14, 962 (1949).
40. A. Kjaer, Acta chem. Scand., 4, 1347 (1950).
41. K. A. Jensen, Ch. Pedersen, Там же, 15, 1087 (1961).
42. Th. P. Johnston, A. Gallagher, J. Org. Chem., 26, 3780 (1961).
43. H. Staudinger, J. Siegwart, Helv. chim. Acta, 3, 824 (1920).
44. R. W. Bost, W. J. Mattox, J. Am. Chem. Soc., 52, 332 (1930).
45. R. W. Bost, O. L. Shealy, Там же, 73, 25 (1951).
46. H. Wuyts, H. Koeck, Bull. Soc. chim. Belg., 41, 196 (1932).
47. H. Wuyts, L. Berman, A. Lacourt, Там же, 40, 665 (1931).
48. A. S. Wheeler, Ch. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 50, 3106 (1928).
49. А. И. Бусев, Синтез новых органических реактивов для неорганического анализа, Изд-во МГУ, 1972, стр. 169.
50. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. Р. Екабсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 187, 29 (1973).
51. C. M. McCay, C. L. A. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., 48, 1933 (1926).
52. B. Oddo, Q. Mingola, Gazz. chim. Ital., 56, 782 (1926).
53. Э. Ю. Янсон, С. О. Берзиня, Уч. зап. Латв. ГУ, 117, 107 (1970).
54. R. Mayer, St. Scheithauer, D. Kunz, Chem. Ber., 99, 1393 (1966).
55. Герм. пат 214888 (1909); Chem. Zbl., 1909, 11, 1780.
56. I. Bloch, F. Höhn, G. Bugge, J. prakt. Chem., [2] 82, 473 (1910).

57. F. Höhn, I. Bloch, Там же, [2] 82, 486 (1910).
58. E. Romani, Caoutchouc et Guttapercha, 19, 11626 (1922).
59. G. W. White, Proc. Chem. Soc., 30, 37 (1914); цит. по 58, 61, 62.
60. G. Bruni, India Rubber Journal, 64, 937 (1922).
61. G. Bruni, T. G. Levi, Attir. Accad. dei Linzei, [5] 32, 5 (1923).
62. G. Bruni, T. G. Levi, Gazz. chim. Ital., 54, 389 (1924).
63. Г. П. Рудзит, И. А. Цурика, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 111 (1967).
64. Г. П. Межараун, Л. Д. Куликова, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1973, 623.
65. Герм. пат. 403123 (1924); Chem. Zbl., 1925, 1, 1240.
66. R. Gompper, W. Töpfl, Chem. Ber., 95, 2861 (1962).
67. R. Gompper, R. R. Schmidt, E. Kutter, Lieb. Ann., 684, 37 (1965).
68. R. Mayer, K. Gewald, Angew. Chem., 79, 298 (1967).
69. K. A. Jensen, L. Henriksen, Acta chem. Scand., 22, 1107 (1968).
70. L. Henriksen, Chem. Communs, 1969, 1408.
71. M. Saquet, A. Thuillier, Bull. Soc. chim. France, 1966, 1582.
72. C. Kelber, Ber., 43, 1252 (1910).
73. C. Kelber, A. Schwarz, Там же, 44, 1693 (1911).
74. A. Thuillier, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1959, 1398.
75. J. Raoul, J. Vialle, Там же, 1960, 108.
76. Пат. ФРГ 1136697; С. А., 58, 9036 (1963).
77. A. Thuillier, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1962, 2182.
78. A. Thuillier, J. Vialle, Там же, 1962, 2187.
79. A. Thuillier, J. Vialle, Там же, 1962, 2194.
80. Ph. Rioult, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1965, 3315.
81. T. Takeshima, T. Hayashi, M. Muraoka, T. Matsuoka, J. Org. Chem., 32, 980 (1967).
82. R. Gompper, H. Schaeffer, Chem. Ber., 100, 591 (1967).
83. P. Yates, L. L. Williams, Tetrahedron Lett., 1968, 1205.
84. T. Takeshima, M. Yokoyama, Ts. Imamoto, M. Akano, H. Asaba, J. Org. Chem., 34, 730 (1969).
85. T. Takeshima, T. Miyauchi, N. Fukada, Sh. Koshizawa, M. Muraoka, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, 1009.
86. E. Freund, Ber., 52, 542 (1919).
87. Пат. США 2513018 (1950); С. А., 44, 8045 (1950).
88. K. A. Jensen, O. Buchardt, Ch. Lohse, Acta chem. Scand., 21, 2797 (1967).
89. Пат. США 2289649 (1942); С. А., 37, 800 (1943).
90. R. Gompper, R. Schmidt, Angew. Chem., 74, 780 (1962).
91. Пат. США 3557194 (1971); РЖХим., 1971, № 23, H632.
92. Англ. пат. 597446 (1948); С. А., 42, 4604 (1948).
93. Пат. США 2493071 (1950); С. А., 44, 7346 (1950).
94. R. Gompper, E. Kutter, W. Töpfl, Lieb. Ann., 659, 90 (1962).
95. E. Söderbäck, Acta chem. Scand., 17, 362 (1963).
96. M. Davis, G. Snowling, R. W. Winch, J. Chem. Soc., C, 1967, 124.
97. K. Gewald, Chem. Ber., 101, 383 (1968).
98. T. Takeshima, M. Yokoyama, N. Fukada, M. Akano, J. Org. Chem., 35, 2438 (1970).
99. E. Söderbäck, Acta chem. Scand., 24, 228 (1970).
100. P. V. Laakso, Suomen Kemistilehti, 17B, 1 (1944).
101. P. V. Laakso, Там же, 17B, 23 (1944).
102. E. Rosenhauer, Ber., 57, 1291 (1924).
103. W. Schneider, K. Gaertner, A. Jordan, Там же, 57, 522 (1924).
104. O. Mumm, H. Hinz, J. Diederichsen, Там же, 72, 2107 (1939).
105. F. Kröhnke, K. Gerlach, Chem. Ber., 95, 1108 (1962).
106. F. Kröhnke, K. Gerlach, K.-E. Schnalke, Там же, 95, 1118 (1962).
107. F. Kröhnke, H. H. Steuernagel, Там же, 97, 1118 (1964).
108. A. Treibs, Lieb. Ann., 723, 129 (1969).
109. R. Mayer, J. Jentzsch, J. prakt. Chem., [4] 23, 83 (1964).
110. R. Mayer, J. Jentzsch, Там же, [4] 23, 113 (1964).
111. D. Ladurée, Ph. Rioult, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1973, 637.
112. P. C. Savino, R. D. Bereman, Inorg. Chem., 12, 173 (1973).
113. B. J. Kalbacher, R. D. Bereman, Там же, 12, 2997 (1973).
114. P. Papini, M. Ridi, Gazz. chim. Ital., 89, 526 (1959).
115. P. Papini, G. Auzzi, Там же, 96, 125 (1966).
116. P. Papini, G. Auzzi, Там же, 96, 430 (1966).
117. F. D. Popp, J. M. Wefer, J. Heterocycl. Chem., 4, 183 (1967).
118. Пат. США 2334711 (1943); С. А., 38, 2830 (1944).
119. Англ. пат. 623990 (1949); С. А., 44, 7681 (1950).
120. R. Gompper, W. Elser, Angew. Chem., 79, 382 (1967).
121. R. Gompper, B. Wetzel, W. Elser, Tetrahedron Lett., 1968, 5519.
122. E. Wertheim, J. Am. Chem. Soc., 53, 4037 (1931).

123. Г. П. Рудзит, И. В. Зуйка, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 117, 124 (1970).
124. E. Lippman, F. Fleissner, Monatsh. Chem., 9, 296 (1888).
125. E. Lippman, Там же, 10, 617 (1889).
126. R. Přibram, C. Glücksmann, Там же, 13, 623 (1892).
127. J. I. Jones, W. Kynaston, J. L. Hales, J. Chem. Soc., 1957, 614.
128. R. Přibram, C. Glücksmann, Monatsh. Chem., 15, 605 (1895).
129. A. Treibs, R. Friess, Lieb. Ann., 737, 173 (1970).
130. Y. Sakurada, Mem. Coll. Science Kyoto Imp. Univ., Ser. A, 10, 79 (1926).
131. B. Janik, A. Косва, I. Zagala, Dissert. Pharm., 10, 143 (1958).
132. K. Bodendorf, A. Popelak, Arch. Pharm., 285, 310 (1952).
133. B. Janik, Dissert. Pharm., 13, 27 (1961).
134. E. J. Hedgley, H. G. Fletcher, jr., J. Org. Chem., 30, 1282 (1965).
135. E. Lindner, D. Langner, Z. Naturforsch., 24B, 1402 (1969).
136. E. Lindner, H.-G. Karmann, Angew. Chem., 80, 319 (1968).
137. E. Lindner, U. Kunze, Chem. Ber., 102, 3347 (1969).
138. G. Bähr, G. Schleitzer, Там же, 88, 1771 (1955).
139. R. Engler, G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem., 390, 73 (1972).
140. H. E. Winberg, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 87, 2776 (1965).
141. D. H. Clemens, A. J. Bell, J. L. O'Brien, Tetrahedron Lett., 1965, 3257.
142. R. Engler, G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem., 389, 145 (1972).
143. R. Engler, G. Gattow, Там же, 389, 151 (1972).
144. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон, Дз. Р. Андриконе, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1971, 28.
145. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, И. В. Зуйка, Э. Ю. Янсон, Там же, 1971, 556.
146. П. Я. Бочканс, А. В. Оруне, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.-техн., 1972, № 1, 53.
147. Г. П. Рудзит, А. К. Кауке, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 93 (1967).
148. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 163.
149. Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 57 (1967).
150. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. Р. Екабсон, Там же, 117, 111 (1970).
151. A. Hantzsch, Z. Elektrochem., 30, 194 (1924).
152. A. Hantzsch, W. Bucerius, Ber., 59, 793 (1926).
153. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 638.
154. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, Е. Э. Адияне, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 83 (1967).
155. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 400.
156. C. Furlani, M. L. Luciani, Inorg. Chem., 7, 1586 (1968).
157. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь, Уч. зап. Латв. ГУ, 117, 71 (1970).
158. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Р. С. Лаздынь, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 63 (1967).
159. С. Я. Пастаре, Г. П. Рудзит, Э. Ю. Янсон, Там же, 117, 115 (1970).
160. С. О. Берзиня, Э. Ю. Янсон, И. К. Совере, Там же, 187, 35 (1973).
161. Э. Ю. Янсон, С. О. Берзиня, Там же, 187, 42 (1973).
162. М. Я. Пейнберг, Э. Ю. Янсон, П. Ф. Казан, Там же, 117, 180 (1970).
163. C. Furlani, A. Flamini, A. Sgamellotti, C. Bellitto, O. Piovesana, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2404.
164. K. Issleib, W. Gründler, Z. Chem., 6, 318 (1966).
165. Я. П. Скривелис, Автореф. канд. дис., Рижский политехнический ин-т, 1973.
166. M. Dräger, G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem., 387, 281 (1972).
167. R. Mecke, H. Spiesecke, Chem. Ber., 89, 1110 (1956).
168. Н. В. Мельникова, А. Т. Пилипенко, Укр. хим. журн., 40, 269 (1974).
169. E. Lindner, U. Kunze, Z. anorg. allg. Chem., 383, 255 (1971).
170. G. Allen, R. O. Colclough, J. Chem. Soc., 1957, 3917.
171. M. Saquet, A. Thuillier, Bull. Soc. chim. France, 1967, 2841.
172. R. Mayer, St. Scheithauer, J. prakt. Chem., [4] 21, 214 (1963).
173. T. G. Levi, Gazz. chim. Ital., 54, 395 (1924).
174. A. Schönberg, M. Z. Barakat, J. Chem. Soc., 1949, 892.
175. A. Schönberg, Ber., 65, 1864 (1932).
176. A. Schönberg, E. Rupp, Naturwissenschaften, 21, 561 (1933).
177. В. И. Кузнецов, Д. А. Драпкина, Г. Г. Каранович, Т. К. Дембовская, Авт. свид. СССР № 95797 (1953); Бюлл. изобр., 1953, № 8, 22.
178. A. R. Todd, F. Bergel, Karimullah, J. Chem. Soc., 1936, 1557.
179. F. Clesse, M. le Goff, H. Quiniou, Compt. rend, C, 266, 1799 (1968).
180. F. Clesse, H. Quiniou, Bull. Soc. chim. France, 1973, 581.
181. H. Wuyts, J. van Vaerenbegh, Bull. Soc. chim. Belg., 48, 329 (1939).
182. Пат. США 2647144 (1953); С. А., 48, 7637 (1954).
183. H. Wuyts, Bull. Soc. chim. Belg., 46, 27 (1937).
184. H. Wuyts, Там же, 39, 58 (1930).
185. H. Wuyts, M. Goldstein, Там же, 40, 497 (1931).

186. K. A. Jensen, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1097 (1961).
187. R. Mayer, S. Scheithauer, *Chem. Ber.*, **98**, 829 (1965).
188. W. Walter, M. Radke, *Angew. Chem.*, **80**, 315 (1968).
189. M. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2938 (1970).
190. F. Micheel, E. Istel, E. Schnacke, *Chem. Ber.*, **82**, 131 (1949).
191. E. Romani, *Caoutchouc et Guttapercha*, **20**, 12005 (1923).
192. Франц. пат. 1486272 (1967); РЖХим., 1968, С313.
193. Англ. пат. 1145715 (1969); С. А., 70, 97806 (1969).
194. E. Fromm, A. Forster, *Lieb. Ann.*, **394**, 338 (1912).
195. J. W. Corse, R. G. Jones, Q. F. Soper, C. W. Whitehead, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 28737 (1948).
196. Пат. США 2535276 (1950); С. А., 45, 4052 (1951).
197. F. P. Doyle, W. Ferrier, D. O. Holland, M. D. Mehta, J. H. C. Nayler, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2853.
198. A. Lawson, C. E. Searle, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1556.
199. P. Papini, G. Auzzi, M. Bambagiotti, *Gazz. chim. Ital.*, **98**, 245 (1968).
200. R. Engler, G. Gattow, M. Dräger, *Z. anorg. allg. Chem.*, **390**, 64 (1972).
201. Пат. США 2469824 (1949); С. А., 43, 6666 (1949).
202. J. Houben, K. M. L. Schultze, *Ber.*, **43**, 2481 (1910).
203. J. Houben, K. M. L. Schultze, *Ber.*, **44**, 3226 (1911).
204. H. Gilman, J. Robinson, N. J. Beaber, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2715 (1926).
205. F. Challenger, E. A. Masson, E. C. Holdsworth, R. Emmot, *J. Chem. Soc.*, 1953, 292.
206. Ph. Rioult, J. Vialle, *Bull. Soc. chim. France*, 1968, 5036.
207. E. Benary, A. Schmidt, *Ber.*, **57**, 517 (1924).
208. H. Jörg, Там же, **60**, 1466 (1927).
209. Пат. ГДР 67119 (1969); РЖХим., 1970, H233.
210. S. R. Srinivasan, *Chem. Commun.*, 1972, 345.
211. Пат. ГДР 61798 (1968); РЖХим., 1969, H330.
212. H. Viola, St. Scheithauer, R. Mayer, *Chem. Ber.*, **101**, 3517 (1968).
213. C. S. Marvel, P. de Radzitzky, J. J. Brader, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5997 (1955).
214. A. Pinner, Fr. Klein, *Ber.*, **11**, 1825 (1878).
215. W. Autenrieth, A. Bruning, Там же, **36**, 3464 (1903).
216. J. Houben, R. Zivadinovitsch, Там же, **69**, 2352 (1936).
217. Пат. ГДР 86823 (1972); РЖХим., 1973, H187.
218. S. L. Razniak, E. M. Flagg, F. Siebenthal, *J. Org. Chem.*, **38**, 2242 (1973).
219. H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.*, **96**, 2671 (1963).
220. Пат. ФРГ 1167821 (1964); РЖХим., 1965, H54.
221. D. A. Peak, F. Stansfield, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4067.
222. P. J. W. Schuijl, L. Brandsma, J. F. Arens, *Rec. trav. chim.*, **85**, 889 (1966).
223. P. J. W. Schuijl, L. Brandsma, Там же, **87**, 929 (1968).
224. Пат. США 2846461 (1958); РЖХим., 1960, 81980.
225. A. Schönberg, L. von Vargha, H. Kalltschmitt, *Ber.*, **64**, 2582 (1931).
226. Пат. США 3154571 (1964); РЖХим., 1966, H89.
227. R. Mayer, S. Scheithauer, S. Bleisch, D. Kunz, G. Bähr, R. Radeglia, *J. prakt. Chem.*, **311**, 472 (1969).
228. D. Kunz, St. Scheithauer, S. Bleisch, R. Mayer, Там же, **312**, 426 (1970).
229. J. C. D. Brand, J. R. Davidson, *J. Chem. Soc.*, 1956, 15.
230. J. Fabian, St. Scheithauer, R. Mayer, *J. prakt. Chem.*, **311**, 45 (1969).
231. A. Fava, A. Niceto, *Ricerca Scientif.*, **24**, 1652 (1954).
232. R. Radeglia, S. Scheithauer, R. Mayer, *Z. Naturforsch.*, **24B**, 283 (1969).
233. R. Redeglia, S. Scheithauer, *Z. Chem.*, **14**, 20 (1974).
234. K. Bodendorf, J. Mildner, T. Lehmann, *Lieb. Ann.*, **563**, 1 (1949).
235. K. Hartke, L. Peshkar, *Arch. Pharm.*, **301**, 601 (1968).
236. K. Hartke, B. Seib, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 5523.
237. A. Winther, A. Senning, *Acta chem. Scand.*, **27**, 1456 (1973).
238. S. Scheithauer, R. Mayer, *Chem. Ber.*, **100**, 1413 (1967).
239. P. J. W. Schuijl, L. Brandsma, J. F. Arens, *Rec. trav. chim.*, **85**, 1263 (1966).
240. R. Engler, G. Gattow, M. Drager, *Z. anorg. allg. Chem.*, **388**, 229 (1972).
241. M. Yokoyama, T. Takeshima, *Anal. Chem.*, **40**, 1344 (1968).
242. Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, Авт. свид. СССР № 185907 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 18, 39.
243. С. Я. Пастаре, Г. П. Рудзит, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, **117**, 122 (1970).
244. Я. П. Скривелс, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский, Там же, **88**, 107 (1967).
245. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, З. Я. Дерума, Авт. свид. СССР № 202938 (1967); Бюлл. изобр., 1967, № 20, 36.
246. С. О. Берзинь, Э. Ю. Янсон, О. Ю. Андрищенко, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 623.
247. I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, **66**, 161 (1974).
248. J. Weidlein, *Angew. Chem.*, **81**, 947 (1969).

249. J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem., 386, 129 (1971).
250. E. Lindner, R. Grimmer, K.-M. Matejcek, Proc. XIII Internat. Conf. Coordination Chemistry, Cracow — Zakopane, v. I, 1970, p. 181.
251. E. Lindner, R. Grimmer, H. Weber, Angew. Chem., 82, 639 (1970).
252. E. Lindner, R. Grimmer, H. Weber, J. Organomet. Chem., 23, 209 (1970).
253. E. Lindner, R. Grimmer, Там же, 25, 293 (1970).
254. R. Gelius, E. Kirbach, Z. Chem., 10, 117 (1970).
255. W. Hieber, M. Gscheidmeier, Chem. Ber., 99, 2312 (1966).
256. W. Hieber, W. Rohm, Там же, 102, 2787 (1969).
257. E. Lindner, H. Weber, Z. Naturforsch., 24B, 453 (1969).
258. V. G. Albano, P. L. Bellon, G. Ciani, J. Organomet. Chem., 31, 75 (1971).
259. R. O. Harris, L. S. Sadovoy, S. C. Nyburg, F. H. Pickard, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 2646.
260. M. R. Churchill, K. Gold, J. N. Francis, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 91, 1222 (1969).
261. M. R. Churchill, K. Gold, Inorg. Chem., 10, 1928 (1971).
262. J. N. Francis, M. F. Hawthorne, Там же, 10, 594 (1971).
263. O. Piovesana, G. Cappuccilli, Inorg. Chem., 11, 1543 (1972).
264. E. Cervone, F. Diomedi Camasset, M. L. Luciani, C. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1101 (1969).
265. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 117, 35 (1970).
266. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, Там же, 117, 39 (1970).
267. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, Там же, 117, 41 (1970).
268. Г. П. Межарауп, Э. Ю. Янсон, А. А. Ансит, А. А. Парупе, Л. В. Курятникова, Там же, 117, 100 (1970).
269. Л. Д. Куликова, Г. П. Межарауп, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 741.
270. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. В. Скривеле, И. А. Ауце, Уч. зап. Латв. ГУ, 117, 76 (1970).
271. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Л. В. Гуськова, А. О. Абелтынь, Там же, 117, 88 (1970).
272. Л. Д. Куликова, Г. П. Межарауп, Э. Ю. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 273.
273. Л. Д. Куликова, Г. П. Межарауп, Э. Ю. Янсон, Там же, 1972, 22.
274. Я. П. Скривелис, Р. С. Лаздынь, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 187, 19 (1973).
275. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон, Там же, 187, 3 (1973).
276. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон, Журн. аналит. химии, 25, 2407 (1970).
277. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, А. В. Орупе, Э. Ю. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1971, 568.
278. П. Я. Бочканс, А. В. Орупе, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.-техн., 1974, № 5, 70.
279. Л. Д. Куликова, Г. П. Межарауп, Э. Ю. Янсон, О. Д. Виноградова, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1974, 482.
280. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. Р. Поммере, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 59 (1967).
281. С. О. Берзиня, Э. Ю. Янсон, И. К. Совере, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 622.
282. K. A. Jensen, H. Mygind, P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand., 24, 1492 (1970).
283. K. C. Pattnaik, D. Sen, J. Indian Chem. Soc., 48, 319 (1971).
284. E. Uhlig, E. Uebel, Z. anorg. allg. Chem., 337, 98 (1965).
285. А. Т. Пилипенко, Н. В. Мельникова, М. Д. Гертнер, Укр. хим. журн., 36, 488 (1970).
286. M. Maltese, Proc. XIII Internat. Conf. Coordination Chemistry, Cracow — Zakopane, v. 2, 1970, p. 116.
287. M. Maltese, J. Chem. Soc., Dalton Transact., 1972, 2664.
288. R. Maites, W. Stork, I. Pernoll, Z. anorg. allg. Chem., 404, 97 (1974).
289. J. M. Burke, J. P. Fackler, jr., Inorg. Chem., 11, 3000 (1972).
290. П. Я. Бочканс, А. В. Орупе, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.-техн., 1974, № 5, 40.
291. L. Cambi, L. Szegö, Ber., 66, 656 (1933).
292. Ph. Thomas, A. Poveda, Z. Chem., 11, 153 (1970).
293. O. Piovesana, C. Furlani, Chem. Commun., 1971, 256.
294. L. Cambi, C. Coriselli, Gazz. chim. Ital., 66, 779 (1936).
295. П. М. Соложенкин, Е. В. Семенов, Г. П. Рудзит, М. Д. Гертнер, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон, Докл. АН Тадж. ССР, 15, № 11, 36 (1972).
296. П. М. Соложенкин, Е. В. Семенов, Г. П. Рудзит, М. Д. Гертнер, Там же, 15, № 12, 22 (1972).
297. R. Engler, G. Kiel, G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem., 404, 71 (1974).
298. M. Dräger, G. Gattow, Там же, 387, 300 (1972).
299. R. Engler, M. Dräger, G. Gattow, Там же, 403, 81 (1974).
300. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, J. Chem. Soc., Dalton Transact., 1972, 2515.
301. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, P. Porta, L. Scaramuzza, Chem. Commun., 1971, 365.

302. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, J. Chem. Soc. Dalton Transact., 1974, 1258.
303. M. Bonamico, G. Dessy, Ricerca Scientif., 38, 1106 (1968).
304. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, Cryst. Struct. Commun., 2, 201 (1973).
305. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, Chem. Commun., 1969, 1106.
306. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, Там же, 1969, 324.
307. M. Bonamico, G. Dessy, Там же, 1968, 483.
308. J. P. Fackler, jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 1009 (1972).
309. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский, Уч. зап. Латв. ГУ, 57, 59 (1964).
310. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский, Там же, 57, 53 (1964).
311. С. О. Берзиня, М. М. Лазник, Э. Ю. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1974, 627.
312. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь, Уч. зап. Латв. ГУ, 88, 69 (1967).
313. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. А. Озола, Л. В. Гуськова, С. В. Скривеле, Уч. зап. Латв. ГУ, 117, 84 (1970).
314. N. K. Dutt, T. Seshadri, Anal. Chim. Acta, 47, 571 (1969).
315. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, 187.
316. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон, Уч. зап. Латв. ГУ, 187, 10 (1973).
317. Р. К. Буман, М. Д. Гертнер, Э. Р. Буман, Там же, 88, 103 (1967).
318. М. Д. Гертнер, Р. К. Буман, А. А. Миронович, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1974, 247.
319. W. Hieber, R. Brück, Naturwissenschaften, 36, 312 (1949).
320. W. Hieber, R. Brück, Z. anorg. allg. Chem., 269, 13 (1952).
321. W. Hieber, R. Brück, Там же, 269, 28 (1952).
322. D. Coucouvanis, J. P. Fackler, jr., J. Am. Chem. Soc., 89, 1346 (1967).
323. J. P. Fackler, jr., D. Coucouvanis, Там же, 89, 1745 (1967).
324. J. P. Fackler, jr., D. Coucouvanis, J. A. Fetchin, W. C. Seidel, Там же, 90, 2784 (1968).
325. D. Coucouvanis, S. J. Lippard, Там же, 90, 3281 (1968).
326. A. Flamini, C. Furlani, O. Piovesana, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1841 (1971).
327. J. P. Fackler, jr., J. A. Fetchin, D. C. Fries, J. Am. Chem. Soc., 94, 7323 (1972).
328. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, J. Chem. Soc., A, 1971, 3191.
329. D. Coucouvanis, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 91, 307 (1969).
330. B. Janik, B. Sawicki, R. Zimoj, Chem. analyt., 10, 121 (1965).
331. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, С. К. Тимофеева, В. Н. Перец, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 299.
332. Г. П. Межарауп, Э. Ю. Янсон, Л. Д. Куликова, Г. Л. Крастыня, Л. В. Курятникова, Авт. свид. СССР № 421918 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 12, 122.
333. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, Авт. свид. СССР № 243248 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 16, 109.
334. J. Weyers, T. Gancarczyk, Z. anal. Chem., 235, 418 (1968).
335. B. Janik, H. Gawron, Mikrochim. Acta, 1967, 843.
336. B. Janik, B. Sawicki, Там же, 1965, 386.
337. B. Janik, B. Sawicki, J. Weyers, Там же, 1965, 810.
338. B. Sawicki, Там же, 1967, 176.
339. B. Janik, B. Sawicki, Там же, 1970, 1050.
340. Пат. США 2495322 (1950); С. А., 44, 3203 (1950).
341. Пат. США 2494355 (1950); С. А., 44, 2694 (1950).
342. Пат. США 3649658 (1972); РЖХим, 1972, Н621.
343. Японск. пат. 42255 (1972); РЖХим., 1973, Н522.
344. H. Krebs, E. F. Weber, H. Fassbender, Z. anorg. allg. Chem., 276, 128 (1954).
345. П. Я. Боцканс, А. В. Орупе, И. А. Фелтыньш, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.-техн., 1970, № 6, 16.
346. П. Я. Боцканс, А. В. Орупе, Г. П. Рудзит, И. А. Фелтыньш, В сб. Полупроводники и их применение в электротехнике, т. 5, «Зинатне», Рига, 1971, стр. 163.
347. П. М. Соложенкин, Э. А. Зинченко, Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, А. И. Трегубенко, Авт. свид. СССР № 392979 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 33, 24.
348. M. J. Jansen, Rec. trav. chim., 9, 1066 (1960).
349. J. Fabian, A. Mehlhorn, J. Bormann, R. Mayer, Wissenschaftl. Ztschr. Techn. Univ. Dresden, 14, 285 (1965).
350. A. Mehlhorn, J. Fabian, R. Mayer, Z. Chem., 5, 21 (1965).

Латвийский государственный университет
им. П. Стучки