

УДК 547.738 $\approx$ 547.77/.79'718'279.3'379.3

## ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЧЕТЫРЕХ- И ПЯТИЧЛЕННЫЕ ДИСУЛЬФИДЫ

*Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева*

Рассмотрены основные методы синтеза 1,2-дитиолонов, преимущества и недостатки каждого из них. Приведены сведения о геометрии 1,2-дитиолонового кольца. Рассмотрены полярография, фотолиз и спектры 1,2-дитиолонов, приведены результаты изучения полимеризации, восстановления, окисления, хлоролиза и удаления одного из атомов серы. Представлены данные о биологическом значении и применении 1,2-дитиолонов.

Большая часть обзора посвящена химии 5-членных ненасыщенных циклических дисульфидов — 1,2-дитиолен-3-тионов, -3-онов, -3-иминов и -3-илиденов. Рассмотрены методы получения этих соединений, химические и физические свойства. Подробно исследованы их реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами и реакции конденсации. Рассмотрены области практического применения 1,2-дитиолонов.

Библиография — 233 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

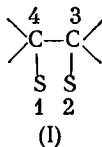
|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| I. Введение                       | 1269 |
| II. 1,2-Дитиетаны и 1,2-дитиетены | 1269 |
| III. 1,2-Дитиоланы                | 1271 |
| IV. 1,2-Дитиолены                 | 1283 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

Химия 4- и 5-членных циклических насыщенных и ненасыщенных дисульфидов является новой областью, широко развивающейся в последние 10 лет. Насыщенные и непредельные пятичленные дисульфиды (1,2-дитиоланы и 1,2-дитиолены) являются фрагментами некоторых антибиотиков (глиотоксин, тиолутин, голомицин) и физиологически активных природных веществ ( $\alpha$ -липоевая и аспарагусовая кислоты, нерейстоксин, бругин и др.). Некоторые соединения находят применение в качестве инсектицидов, антиоксидантов и красителей.

## II. 1,2-ДИТИЕТАНЫ И 1,2-ДИТИЕТЕНЫ

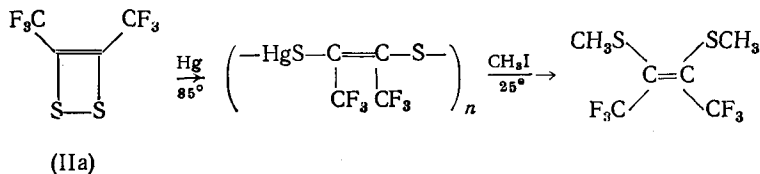
Четырехчленные циклические дисульфиды 1,2-дитиетаны (I):



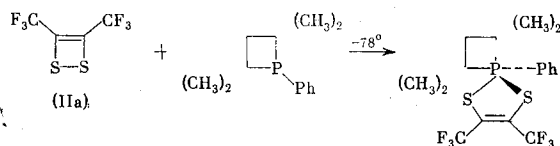
до сих пор не получены. Известно лишь, что пиролиз перфторэтилендисульфидного полимера при уменьшенном давлении дает дитиан и триетпан. При этом на основании масс-спектров предполагается промежуточное образование тетрафтор-1,2-дитиетана (Ia), который при низкой температуре вновь превращается в исходный полимер<sup>1</sup>:



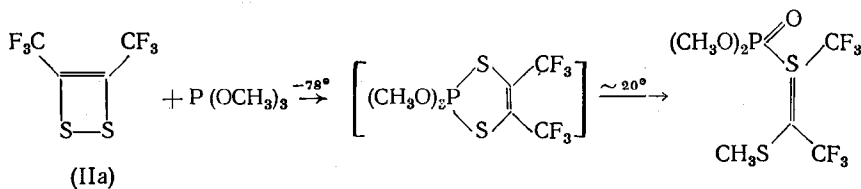
Присутствие электронодонорных заместителей в непредельных углеводородах облегчает циклоприсоединение<sup>6</sup>. Действием ртути (IIa) легко превращается в полимер, который с  $\text{CH}_3\text{I}$  образует 1,2-бис-(трифторметил)-1,2-бис(метилтио)этилен<sup>6</sup>:



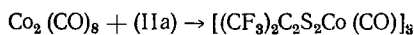
Реакцией (IIa) с фосфинами и фосфитами получены серусодержащие фосфораны<sup>7</sup>:



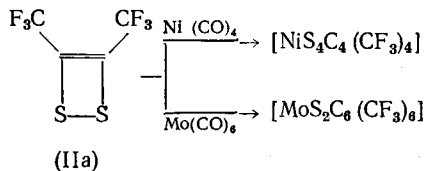
Аналогично реагируют метилпирокатехинфосфит, метилэтилфосфит и триметилфосфит. В двух последних случаях аддукты неустойчивы и уже при  $20^\circ$  претерпевают перегруппировку Арбузова<sup>7</sup>:



С карбонилами переходных металлов (IIa) образует комплексы также с расщеплением S—S-связи кольца. Так, с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  он дает тримерный комплекс<sup>8</sup>:



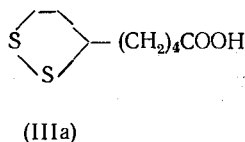
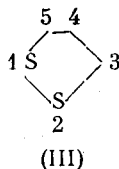
Карбонилы Ni, Mo, Cr и W образуют с (IIa) металлические комплексы, не содержащие окиси углерода<sup>9</sup>:



### III. 1,2-ДИТИОЛАНЫ

Обзор литературы по 1,2-дителианам (III) приводится ниже в основном после 1963 г.; более ранние исследования обобщены в монографии<sup>10</sup>. Исследования по  $\alpha$ -липоевой (тиоктовой) кислоте (IIIa) благодаря ее огромной биологической роли выделились в самостоятельную

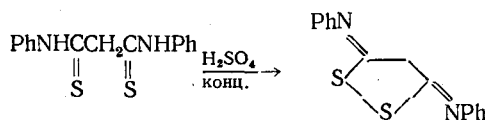
область и здесь подробно не рассматриваются (см. <sup>10</sup>)



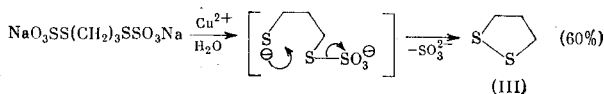
## 1. Методы получения

### а) Окисление 1,3-димеркаптанов

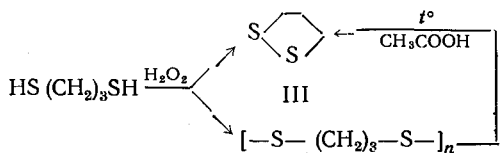
Наиболее общим способом получения 1,2-дителианов является внутримолекулярное окисление 1,3-димеркаптанов (см. табл. 1) <sup>10-23</sup>). Так, впервые замещенный 1,2-дителиан был получен Райссером в 1906 г. окислением дианилида дитионмалоновой кислоты <sup>10</sup>:



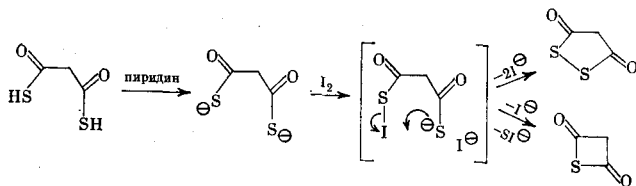
Первые попытки синтеза незамещенного (III) обычно приводили к полимерным или димерным твердым соединениям, и только в 1950 г. Аффлек получил (III) (в бензольном растворе) взаимодействием 1,3-пропилендитиосульфата с дихлоридом меди <sup>11</sup>.



Недостатком метода является побочное межмолекулярное окисление с образованием поли-(1,2-дителианов). Последние при продолжительном нагревании в уксусной кислоте превращаются в (III) <sup>12</sup>:



При окислении 1,3-димеркаптанов (или 1,3-бис-тиоловых кислот) иодом в 1,2-дителианы постулировалось промежуточное образование моносulfениодида, например <sup>17</sup>:

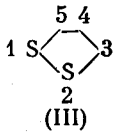


Последний или превращался в циклический дисульфид, или с элиминированием иона  $\text{SI}^-$  циклизовался в 4-членный сульфид <sup>17</sup>.

Различные производные 1,2-дителиана (III) с высокими выходами образуются из соответствующих дитиолатов свинца и серы <sup>24</sup>:

ТАБЛИЦА 1

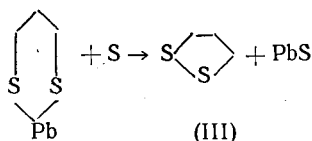
## 1,2-Дитиоланы, полученные окислением 1,3-димеркаптанов

| 1,2-Дитиолан   | Окислитель (температура)   | Выход. %   | Ссылка на литературу   | 1,2-Дитиолан  | Окислитель   | Выход. %  | Ссылка на литературу   |
|--|--|--|--|---|--|---|--|
| <br>(III) | $\text{H}_2\text{O}_2$ —KI (25°)<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ —KI (75°)<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ —KI (115°)<br>$\text{I}_2$ —FeCl <sub>3</sub><br>Pb (OAc) <sub>4</sub> (80°)<br>Pb (OAc) <sub>4</sub> (25°)<br>$\text{I}_2$ —Et <sub>3</sub> N<br><i>t</i> -BuOOH, Fe <sup>3+</sup><br>воздух<br>O <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup><br>воздух, FeCl <sub>3</sub><br>$\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe <sup>3+</sup><br>$\text{H}_2\text{O}_2$<br>$\text{H}_2\text{O}_2$ —KI (75°)<br>$\text{I}_2$ —Ft <sub>3</sub> N<br>K <sub>3</sub> Fe (CN) <sub>6</sub><br>$\text{H}_2\text{O}_2$ (75°)<br>$\text{I}_2$<br>$\text{I}_2$ —Ft <sub>3</sub> N<br>$\text{I}_2$ —H <sub>2</sub> O | 35*<br>70*<br>0<br>26*<br>36*<br>21—40*<br>56*<br>50<br>—<br>66<br>74***<br>15<br>17<br>57<br>40<br>32<br>70<br>—<br>73<br>— | 12<br>12<br>12<br>12<br>12<br>12<br>13<br>10<br>14<br>10<br>15<br>10<br>16<br>16<br>16<br>16<br>16<br>10<br>13<br>10 | 4-(=O)<br>3,5-(=O) <sub>2</sub> -4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>3,5-(=O) <sub>2</sub> -4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub><br>3,5-(=O) <sub>2</sub> -4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub><br>3-(=O)-4-NHCOPh-5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>3-CH <sub>2</sub> COOH<br>3-CH <sub>2</sub> COOH-4-(=O)<br>4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH<br>4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH<br>3,5-(COOH) <sub>2</sub><br>4-(NH <sub>2</sub> ·HCl)<br>3-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH]-4-(=O)<br>3-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]-4-OH<br>4-CO (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> R | $\text{I}_2$ —Ft <sub>3</sub> N<br>$\text{I}_2$<br>$\text{I}_2$ , пиридин<br>FeCl <sub>3</sub><br>O <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup><br>$\text{I}_2$<br>O <sub>2</sub> —FeCl <sub>3</sub><br>O <sub>2</sub> —FeCl <sub>3</sub><br>$\text{I}_2$<br>O <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup><br>$\text{I}_2$ —KI<br>$\text{I}_2$<br>$\text{I}_2$ —KI<br>$\text{I}_2$ —KI<br>$\text{I}_2$ —KI | —<br>—<br>57<br>80<br>82<br>50<br>10<br>24<br>1<br>42<br>65<br>77<br>60<br>59<br>30<br>75<br>10 | 13<br>10<br>17<br>17<br>17<br>10<br>10<br>18, 19<br>20<br>20<br>21<br>10<br>22<br>18<br>23<br>23<br>23 |

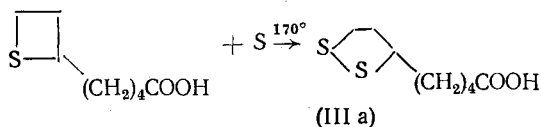
\* Выход определен по концентрации в растворе (УФ-спектрометрически).

\*\* Здесь и ниже цифра указывает положение заместителя в кольце (III).

\*\*\* Выход сырого продукта.



Заслуживает внимания синтез  $\alpha$ -липоевой кислоты (IIIa) и ее метилового эфира введением второго атома серы в соответствующие производные тиетана<sup>25</sup>:



б) Конденсация 1,3-дигалогенидов с полисульфидами щелочных металлов

Меньше применяется из-за более низких выходов метод получения 1,2-дитиолонов (III) циклизацией 1,3-дигалогенидов (или арилсульфоновых эфиров 1,3-гликолей) полисульфидами щелочных металлов (см. табл. 2)<sup>26-28</sup>.

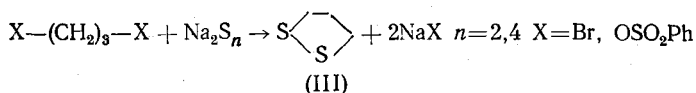
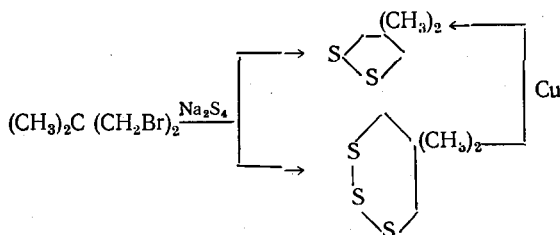


ТАБЛИЦА 2

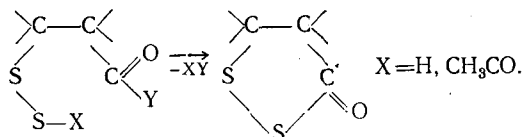
| 1,2-Дитиолан (III)                                 | Исходное соединение   | Реагент                 | Выход, % | Ссылка на литературу |
|--|---|-------------------------|----------|----------------------|
| Незамещенный                                       | $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$   | $\text{Na}_2\text{S}_2$ | 9        |                      |
| 4-( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub>                   | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_2$   | $\text{K}_2\text{S}_2$  | 55       | 10                   |
| 3,5-( $\text{COOH}$ ) <sub>2</sub>                 | $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{Br})\text{COONa}]_2$   | $\text{Na}_2\text{S}_2$ | 22       |                      |
| То же  | $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}]_2$  | $\text{Na}_2\text{S}_2$ | 11       | 26                   |
| 4-( $\text{CH}_2$ ) <sub>5</sub>                   | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Ph} \end{array}$ | $\text{Na}_2\text{S}_4$ | 47       | 27                   |
| 4-( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) <sub>2</sub>          | $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_2$   | $\text{Na}_2\text{S}_4$ | 94       |                      |
| 3-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> CONH <sub>2</sub> | $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Cl})(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$  | $\text{Na}_2\text{S}_2$ | 57       | 10                   |
| 3,3,5,5-( $\text{CH}_3$ ) <sub>4</sub> -4-(=O)     | $\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$   | $\text{Na}_2\text{S}_2$ | 83       | 10                   |
|  |   | $\text{Na}_2\text{S}_2$ | 35       | 28                   |

При этом  $\text{Na}_2\text{S}_4$  дает более высокие выходы (III), чем  $\text{Na}_2\text{S}_2$ . Если при использовании  $\text{Na}_2\text{S}_2$  побочно образуются тиетаны<sup>10</sup>, то с  $\text{Na}_2\text{S}_4$  — циклические трисульфиды, которые переводятся в дисульфиды (III) кипячением с медным порошком<sup>27</sup>:

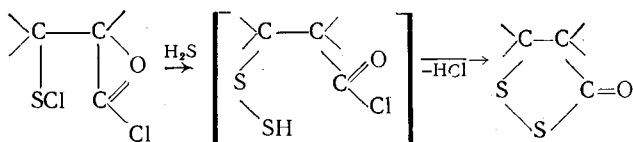


в) Внутримолекулярная циклизация  $\beta$ -моногидродитиокарбоновых кислот

Наиболее общим способом получения 1,2-дитиолан-3-онов является внутримолекулярное ацилирование  $\beta$ -моногидродисульфидов (или их ацетильных производных) активированной карбоксильной группой:



Необходимые для циклизации дисульфиды легко образуются и используются без выделения их в чистом виде действием  $\text{H}_2\text{S}$  на  $\beta$ -(хлорсульфенил) карбоновые кислоты. Циклизация происходит иногда самопроизвольно<sup>29</sup>, иногда в присутствии органических оснований<sup>30</sup>:



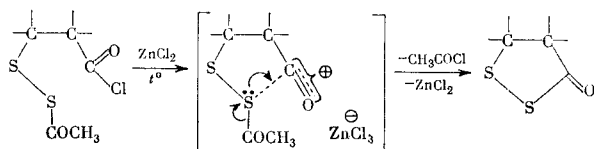
Особенно легко 1,2-дитиолан-3-оны образуются внутримолекулярным переацилированием хлорангидридов  $\beta$ -(ацетилдитио)карбоновых кислот (см. табл. 3). Реакция катализируется добавлением хлорида цин-

ТАБЛИЦА 3

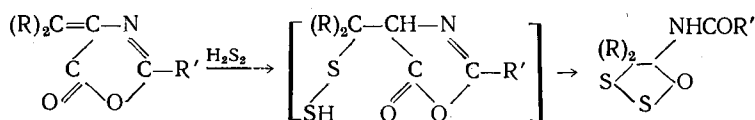
Циклизация  $\beta$ -(ацетилдитио)карбонилхлоридов  $\text{ZnCl}_2^{32}$

| 1,2-Дитиолан-3-он | Незамещенный | 5- $\text{C}_6\text{H}_5$ - | 4- $\text{CH}_3$ - | 5- $\text{CH}_3$ - | 4-Cl- | 4-Cl-4- $\text{CH}_3$ |
|-------------------|--------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|-------|-----------------------|
| Выход, %          | 50           | 70                          | 67                 | 71                 | 89    | 86                    |

ка; ацетилхлорид удаляют из зоны реакции<sup>31, 32</sup>:



Известен пример внутримолекулярного переацилирования 4-(гидродитиометилена)оксазолона<sup>33</sup>:

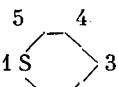
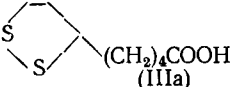
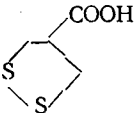


## 2. Физические свойства

Кристаллографические исследования структуры 1,2-дителиан-4-карбоновой кислоты<sup>10</sup> показали, что молекула непланарна и несимметрична; угол между плоскостями C(5)-S(1)-S(2) и S(1)-S(2)-C(3) равен 26,6°, а не 90°, как в открытоцепных дисульфидах<sup>34</sup>, что приводит к отталкиванию неподеленных *p*-электронов атомов серы и неустойчивости 1,2-дителианового кольца<sup>35</sup>. Уменьшен также и угол при атоме серы (92° вместо 107° в линейных дисульфидах)<sup>36</sup>, поэтому связь S—S в 1,2-дителианах длиннее, чем в открытоцепных дисульфидах (2,1 вместо 2,044 Å)<sup>10</sup>.

Напряжение 1,2-дителианового кольца определяли многие авторы различными методами (см. табл. 4); найденные значения сильно расхо-

ТАБЛИЦА 4

| 1,2-Дителиан   | Напряжение, ккал/моль    | Метод определения   | Ссылка на литературу          |
|--|--------------------------|---|-------------------------------|
| <br>(III) S 2 | 14—18<br>27<br>6,5<br>4* | расчет деформации углов связей по сдвигу $\lambda_{\max}$ в УФ-спектре<br>из кинетических измерений равновесия между BzSH и (III)<br>калориметрически из значения $\Delta H$ реакции ** | 37<br>10,38<br>10,38<br>10,38 |
| <br>(IIIa)    | 3,5                      | калориметрически из значения $\Delta H$ реакции ***   | 10,38                         |
|              | 11<br>16—30              | анализ структуры (из кристаллографических данных)<br>конформационный анализ   | 10,38<br>10,38                |

\* Определенное таким же методом напряжение в 1,2-дителиане составило 0,5 ккал/моль<sup>38</sup>.

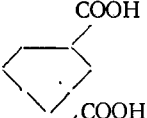
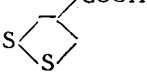
\*\*  $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH} \xrightarrow{\text{I}_2}$  (III).

\*\*\*  $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H} \rightarrow$  (IIIa).

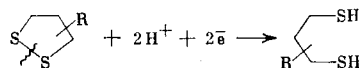
SH

дятся. Заниженные значения, полученные химическими методами, могут быть вызваны как присутствием полимера в образцах 1,2-дителианов, так и проведением сравнительных реакций в растворе, а не в паровой фазе<sup>10, 37, 38</sup>.

В соответствии с отрицательным индуктивным эффектом группы S—S измеренные дипольные моменты и кислотность 1,2-дителиан-4-карбоновых кислот больше, чем цикlopentan-карбоновых кислот<sup>39</sup>:

|   | $\mu$ (D) | $pK_a$ |
|---|-----------|--------|
|  | 1,70      | 4,93   |
|  | 3,15      | 3,82   |

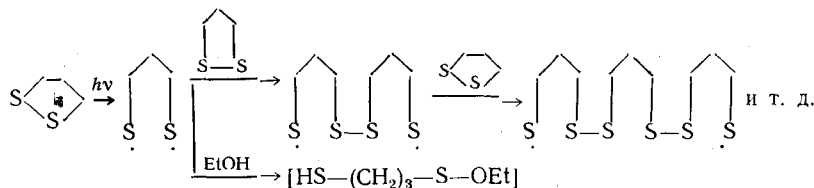
1,2-Дителианы полярографически восстанавливаются (чаще всего при pH ~ 2,2) по двухэлектронному механизму до бис-(тиолов), через промежуточные ртутные комплексы<sup>10, 40, 41</sup>



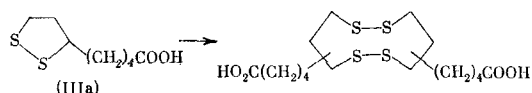


Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  для 1,2-дителианов больше, чем для линейных и более макроциклических дисульфидов<sup>40, 41</sup>.

При фотолизе 1,2-дителианы легко полимеризуются<sup>42</sup>. Если фотолиз проводят в спирте, наблюдается реакция с растворителем<sup>35</sup>.



Облучение водного раствора  $\alpha$ -липоевой кислоты (IIIa) ведет к быстрой димеризации<sup>43</sup>:



Изучены УФ-спектры 1,2-дителианов ( $\lambda_{\max} \sim 310-350 \text{ м}\mu$ )<sup>36</sup>. В отличие от циклических дисульфидов линейные полимерные дисульфиды поглощают при  $230-250 \text{ м}\mu$ <sup>22</sup>. Исключение составляют 1,2-дителиан-карбоновые кислоты, которые поглощают в УФ-диапазоне при  $250-280 \text{ м}\mu$ , а при  $330 \text{ м}\mu$  для них имеется лишь слабое поглощение<sup>10</sup>. Для 1,2-дителиан-3-онов характерно карбонильное поглощение в ИК-спектре (при  $1710-1720 \text{ см}^{-1}$ )<sup>32</sup>.

### 3. Химические свойства

#### а) Полимеризация

Наиболее характерным свойством 1,2-дителианов является легкость полимеризации в линейные дисульфиды, особенно при нагревании или в отсутствие растворителя, энергия активации полимеризации очень низка ( $8,6 \text{ ккал/моль}$ )<sup>36</sup>. К полимеризации склонны также все одно-

ТАБЛИЦА 5

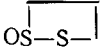
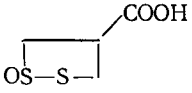
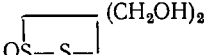
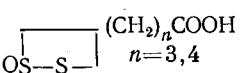
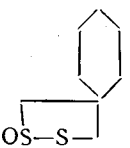
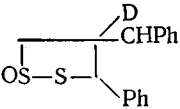

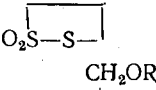
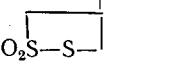
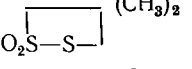
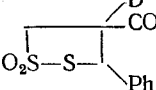
Восстановление 1,2-дителианов

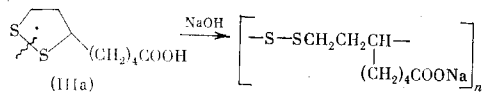
| Исходный 1,2-дителиан  | 1,3-Димеркаптан  | Реагент                             | Выход, % |
|--|--|-------------------------------------|----------|
| $  \begin{array}{c}  5 \quad 4 \\    \quad   \\  \text{S} - \text{S} \\    \quad   \\  3 \quad 2  \end{array}  $ | $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  | $\text{Zn, HCl}$                    | 100      |
| -4-COOH  | $(\text{HSCH}_2)_2\text{CHCOOH}$   | $\text{Zn, NH}_4\text{OH}$          | —        |
| -3,5-(COOH) <sub>2</sub>   | $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$ | $\text{Zn, HCl}$                    | 90       |
| -4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SH})_2$                                    | $\text{Na, NH}_3$                   | 94       |
| -4-(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>   | $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SH})_2$                                  | $\text{Na, NH}_3$                   | 87,5     |
|  |  | $\text{H}_2, \text{CO}_2\text{S}_x$ | 71       |

замещенные 1,2-дителианы: 4-амино-<sup>22</sup>, 3-карбоксо-<sup>44, 45</sup> и -карбометокси-<sup>41</sup>, 3-он<sup>32</sup>, 4-он<sup>24</sup>, -оксиметил-<sup>46</sup> и некоторые дизамещенные: 3,3-диметил<sup>37</sup>- и 4-метил-3-валериановая кислота<sup>23</sup>. 3,3,5,5-Тетраметил-1,2-дителиан полимеризуется только в присутствии катализаторов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{RS}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AlCl}_3$ )<sup>37</sup>. При добавлении водного раствора основания соединение

ТАБЛИЦА 6

## Продукты окисления 1,2-дитиоланов

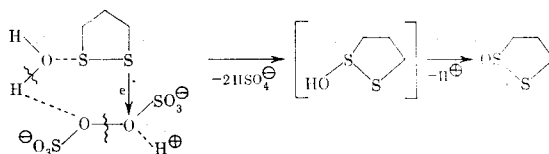
| 1-Оксид   | Окислитель (температура)   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|---|--|----------|----------------------|
|    | $\text{H}_2\text{O}_2$ (75°)                                     | 76       | 11                   |
|    | $\text{NaIO}_4$  | —        | 43                   |
|    | $\text{H}_2\text{O}_2$ (5°)                                      | 72*      | 15                   |
|    | $\text{H}_2\text{O}_2$ (t°)                                      | 77       | 39                   |
|    | $\text{H}_2\text{O}_2$ или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | —        | 19                   |
|    | $\text{H}_2\text{O}_2$ (t)                                       | 76       | 39                   |
|    | $\text{NaIO}_4$  | 86       | 45                   |
| 1,1-Диоксид   | Окислитель (температура)   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|  | $\text{H}_2\text{O}_2$ , вольфр. к-та (25°)                      | 33       | 12                   |
|  | $\text{H}_2\text{O}_2$ (75°)                                     | 16       | 16                   |
|  | $\text{H}_2\text{O}_2$ (20°)                                     | 35       | 48                   |
|  | $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_3\text{H}$                  | Хороший  | 49                   |

\* Смесь анти- и син-сульфоксидов (в соотношении 77:23)<sup>46</sup>.(IIIa) также образует полимер<sup>47</sup>.

## б) Восстановление и окисление

В присутствии  $\text{Zn}/\text{HCl}$ <sup>21</sup>,  $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}/\text{NH}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ <sup>44, 45</sup> 1,2-дитиоланы легко восстанавливаются по связи  $\text{S—S}$  до 1,3-димеркаптанов

(см. табл. 5) <sup>40</sup>. Окисляются 1,2-дителиоланы легче линейных или циклических дисульфидов с большими кольцами <sup>41</sup>. В контролируемых условиях окисления можно получить циклические как тиолсульфинаты (1-оксиды), так и тиосультоны (1,1-диоксиды), см. табл. 6. Наиболее устойчивыми соединениями являются тиосультоны <sup>41</sup>. Окисление  $H_2O_2$  чаще дает 1-оксиды, но при наличии в кольце электронодонорных заместителей или в присутствии катализаторов образуются 1,1-диоксиды (см. табл. 6). Показано, что окисление 1,2-дителиоланов (например, персульфатом) идет по механизму одноэлектронного переноса <sup>20, 36</sup>:



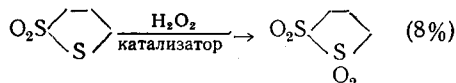
Первичными продуктами окисления 1,2-дителиоланов являются тиолсульфинаты, которые далее могут окисляться до 1,1-диоксидов (см. табл. 7) <sup>20, 49</sup>.

ТАБЛИЦА 7

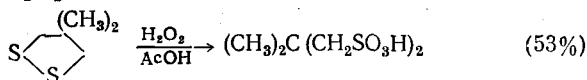
Продукты окисления 1,2-дителиолан-1-оксидов

| 1,1-Диоксид | Реагент          | Выход, % | Ссылка на литературу | 1,1-Диоксид | Реагент   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|-------------|------------------|----------|----------------------|-------------|-----------|----------|----------------------|
|             | $H_2O_2$         | 20       | 11                   |             | $R-CO_3H$ | —        | 49                   |
|             | $H_2O_2$ , $t^o$ | 54       | 39                   |             | $H_2O_2$  | —        | 41                   |
|             |                  |          |                      |             |           |          |                      |

1,1-Диоксид 1,2-дителиолана способен окисляться далее  $H_2O_2$  в присутствии вольфрамовой кислоты до стабильного 1,1,2,2-тетраоксида <sup>42</sup>:



Окисление 4,4-бис(оксиметил)-1,2-дителиолана  $H_2O_2$  до 1,1,2,2-тетраоксида обычно сопровождается расщеплением до бис(сульфоновых) кислот <sup>40</sup>. Последние с лучшими выходами получаются из алкилзамещенных 1,2-дителиоланов при продолжительном действии избытком  $KMnO_4$  <sup>41</sup> или  $H_2O_2$  <sup>40</sup>:



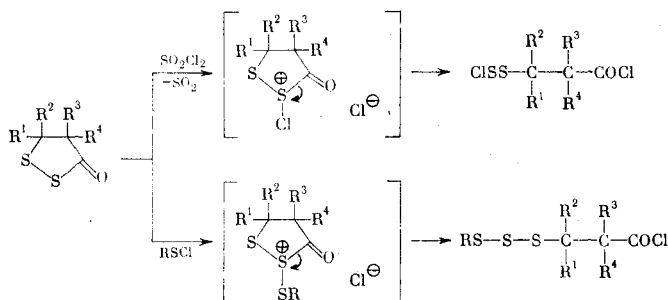
#### в) Реакции с электрофильными реагентами

Недавно было показано, что при хлороллизе 1,2-дителиолан-3-онов хлористым сульфуром или сульфенхлоридами селективно раскрывается только  $CO-S$ -связь (см. табл. 8) <sup>50, 51</sup>.

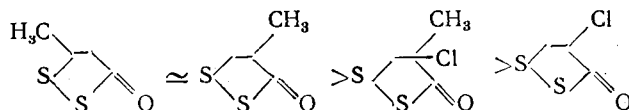
ТАБЛИЦА 8

Продукты расщепления 1,2-дителиан-3-онов  $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{50}$  или  $\text{RSCl}^{51}$ 

| Исходный 1,2-дителиан-3-он | Реагент                  | Продукт расщепления   | Выход, % |
|----------------------------|--------------------------|---|----------|
| 4-метил                    | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ | $\text{ClSSCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCl}$                            | 70       |
|                            | $\text{PhSCl}$           | $\text{PhS}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCl}$                    | 60       |
| 5-метил                    | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ | $\text{ClSSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCl}$                            | 78       |
|                            | $\text{CH}_3\text{SCl}$  | $\text{CH}_3\text{S}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCl}$           | 76       |
|                            | $\text{PhSCl}$           | $\text{PhS}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCl}$                    | 75       |
| 4-хлор                     | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ | $\text{ClSSCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COCl}$                              | 90       |
| 4-метил-4-хлор             | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ | $\text{ClSSCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{COCl}$                  | 85       |
|                            | $\text{CH}_3\text{SCl}$  | $\text{CH}_3\text{S}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{COCl}$ | 89       |
|                            | $\text{PhSCl}$           | $\text{PhS}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{COCl}$          | 64       |



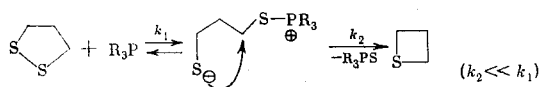
По легкости раскрытия  $\text{CO—S}$ -связи 1,2-дителиан-3-оны располагаются в следующий ряд<sup>50</sup>:



### г) Удаление одного атома серы

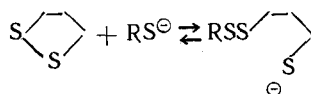
Новой реакцией 1,2-дителианов является удаление атома серы *трис*-(диэтиламино)-<sup>13, 52</sup> или трифенилфосфином<sup>17, 53</sup> с образованием четырехчленных гетероциклов: титанов,  $\beta$ -тиолактонов и титандионов-2,4 (см. табл. 9).

Реакция 1,2-дителианов с фосфинами имеет второй порядок и сопровождается инверсией ( $S_N2$ ); промежуточно образуется внутренняя фосфониевая соль<sup>13, 52</sup>:



### д) Реакции с меркаптидами и неорганическими солями

Меркаптаны расщепляют 1,2-дителианы очень медленно; в присутствии слабых оснований ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ион) скорость реакции увеличивается<sup>10, 54</sup>.


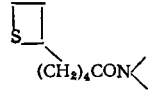

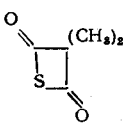


(III)

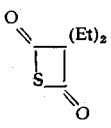
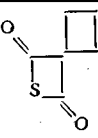
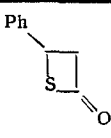
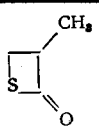
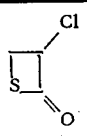
Показано, что скорость расщепления S—S-связи NaCN зависит от строения (III). Так, незамещенный (III) расщепляется быстро и полностью, 3,3-диметильное производное — медленно, а 3,3,3,5-тетраметил-1,2-дителиолан с NaCN не реагирует<sup>10, 37</sup>.

ТАБЛИЦА 9

Тиетаны из 1,2-дителиолов

| Тиетан               |  |  |  |  |
|----------------------|---|---|---|--|
| Реагент              | (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P,   | (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P,   | (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P,   | Ph <sub>3</sub> P,   |
| Температура          | 20—80°  | 20—80°  | 20—80°  | 60°  |
| Выход, %             | 82  | 64  | 87  | 86   |
| Ссылка на литературу | 13,52   | 13,52   | 13,52   | 17   |

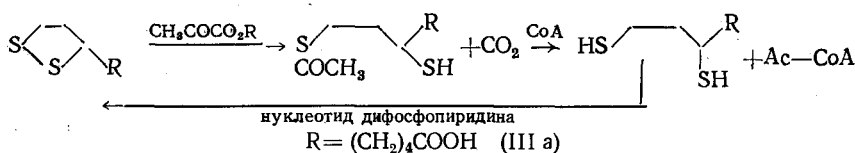
  

| Тиетан               |  |  |  |  |  |
|----------------------|---|---|---|---|--|
| Реагент              | Ph <sub>3</sub> P,  | Ph <sub>3</sub> P,  | Ph <sub>3</sub> P,  | Ph <sub>3</sub> P,  | Ph <sub>3</sub> P,   |
| Температура          | 60°   | 60°   | 5—20°   | 5—20°   | 5—20°  |
| Выход, %             | 83  | 87  | 98  | 34  | 24   |
| Ссылка на литературу | 17  | 17  | 53  | 53  | 53   |

Антибиотик глиотоксин (IIIб), содержащий 1,2-дителиоловое кольцо, при нагревании с K<sub>2</sub>S расщепляется по S—S-связи<sup>33</sup>. Известно, что замещенные 1,2-дителиоланы с сулемой и HgBr<sub>2</sub> образуют кристаллические аддукты, но природа их пока неясна<sup>10, 55, 56</sup>.

#### 4. Биологическое значение и применение

Из всех циклических соединений с S—S-связью наибольшее значение имеет α-липоевая кислота (IIIа). Она является фактором роста, участвует в окислении солей пировиноградной кислоты и процессах фотосинтеза<sup>57</sup>. Установлено, что в организме восстановительное расщепление (IIIа) дает бис-(тиол)<sup>58</sup>:



Антибиотик глиотоксин (IIIб) — 3,4-ди-И-замещенный 1,2-дителиолан — обладает противотуберкулезным и бактериостатическим действием. 4-Ациламино-1,2-дителиолан-3-оны также обладают туберкулостатиче-

ТАБЛИЦА 10

## Получение 1,2-дитиолов тионированием [тио]карбонилпроизводных

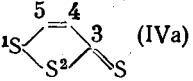
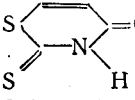
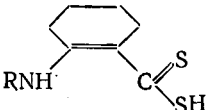
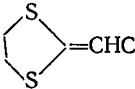
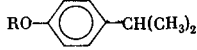
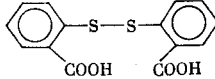
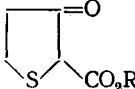
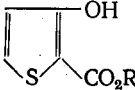
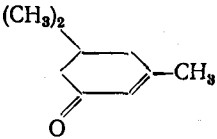
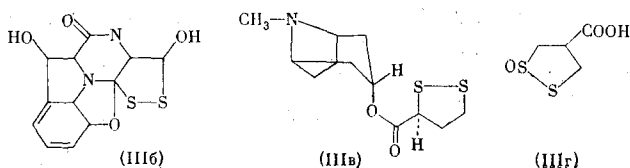
| 1,2-Дитиол (IVa, б, г)  | Реагент, условия реакции   | Исходное соединение   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|---|--|---|----------|----------------------|
|  (IVa) | S, P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , 135°                            | R-CO-CH=C(SR') <sub>2</sub> или (EtO) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> C(SET) <sub>3</sub>  | 47       | 72                   |
|   | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , пиридин, t°                        |    | 30       | 73                   |
| 4,5-(Cl) <sub>2</sub> -(IVб)  | S, AlCl <sub>3</sub>   | CCl <sub>2</sub> =CCl-COCl  | 48       | 74                   |
| 4-R-(IVa)   | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , кип. кси-<br>лол                   | (CH <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> CHCH(R)CO <sub>2</sub> Et  | 27—39    | 75                   |
| 4-R-4-R'-(IVa)  | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , кип. кси-<br>лол                   | R'-CS-CH(R)CO <sub>2</sub> Et   | 31—60    | 75                   |
| 4,5-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -(IVa)  | S, ДМФА, 20°   |    | 50       | 76                   |
| 5-EtO <sub>2</sub> C-(IVб)  | S, t°  | EtO <sub>2</sub> C-CH=CH-CO <sub>2</sub> Et   | 9        | 10                   |
| 5-Ar-(IVa)  | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , кип. кси-<br>лол                   | (CH <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> C=CHCOAr   | 87       | 10                   |
|   |  | (HS) <sub>2</sub> C=CHCOAr  | 78       | 10                   |
|   |  |    | 96       | 10                   |
| 4-R-5-Ar-(IVa)  | S, 200°  | Ar-CO-CR=C(SR) <sub>2</sub>   | 1—6      | 77                   |
|   | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , кип. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |   | 46       | 78                   |
| 4-n-RO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(IVa)   | S, t°, катализ   |    | 5—75     | 79                   |
| 4,5-(—CH=CH—) <sub>2</sub> -(IVб)   | S, 300°  |    | 65       | 80                   |
| 4-X-5-R-(IVa)<br>(X=Cl, CN, CO <sub>2</sub> Et)   | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , толуол                             | RCOCH(X)CO <sub>2</sub> Et  | 40—70    | 81                   |
| 4-Ph-5-EtO <sub>2</sub> C-(IVa)   | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                      | EtO <sub>2</sub> C-CH(Ph)-CO <sub>2</sub> Et  | 20       | 82                   |
| 5-Ph-(IVa)+Z *  | S, P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                   | Ph-CO-CH <sub>2</sub> -<br>—C(NR <sub>2</sub> )=NH  | —        | 83                   |
| 4-RCO-5-R'-(IVa)  | S, 220°, BzOEt   | R-CO-C(CH <sub>3</sub> )=CH-R'  | 20—38    | 84                   |
| 4-ArCO-5-Ar'-(IVa)  | S, 215°, PhCO <sub>2</sub> Et                                      | Ar-CO-C(CH <sub>3</sub> )=CH-Ar'  | 45       | 10, 85               |
| 4-Ar'CH <sub>2</sub> -5-Ar-(IVa)  | S, P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , 200°                            | Ar-CH=CH-CH=  | —        | 85                   |
| 3-[C(CO <sub>2</sub> R) <sub>2</sub> ]-5-Ar-(IVr)                                       | S, 250°  | =C(CO <sub>2</sub> R) <sub>2</sub>  | 9—23     | 86                   |
| 3-(=CHCOR')-5-R-(IVr)+Z   | S, 200°  | R-(CH=CH) <sub>2</sub> -CO-R'   | 5—40     | 87                   |
| 4-Ar-5-CH <sub>3</sub> S-(IVa)  | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , ксилол                             | (CH <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> C=C(Ar)CO <sub>2</sub> R   | 70—80    | 88                   |
| 4-CH <sub>3</sub> S-5-Ph-(IVa)  | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , t°                                 | (CH <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> C=C(SCH <sub>3</sub> )COPh   | 45       | 10                   |
| 4,5-(—CH=CH—S—)-(IVa)   | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , пиридин                            |  или  | 8        | 89                   |

ТАБЛИЦА 10 (окончание)

| 1,2-Дитиолен (IVa, б, г)  | Реагент, условия реакции | Исходное соединение   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|---|--------------------------|---|----------|----------------------|
| 4,5-[—COCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ]—(IVa)+<br>+4,5-[CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —](IVa)+Z | S, 200—250°              |  | —        | 90                   |

\* Z — побочный продукт, не содержащий 1,2-дитиолена.

ским и цитотоксическим действием<sup>33</sup>. 4-Аминозамещенные 1,2-дитиоланы проявляют инсектицидную активность<sup>59</sup>. 4-Диметиламино-1,2-дитиолан — нерейстоксин, выделенный из морских червей, оказывает селективное токсическое действие на вредных насекомых<sup>60</sup>. По его синтезу ведутся интенсивные исследования<sup>22, 61—63</sup>.

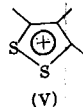
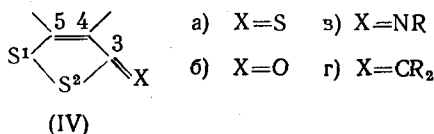


Выделенный из хинного дерева тропиновый эфир 1,2-дитиолан-3-карбоновой кислоты (IIIв) — бругин принадлежит к противоопухолевым алкалоидам<sup>64, 65</sup>. Транс- и цис-4-окси-1,2-дитиолан-1-оксиды (бругиерол и изобругиерол)<sup>66</sup>, 1,2-дитиолан-3-карбоновая кислота<sup>67</sup> и -4-карбоновая (аспарагусовая) кислота и ее сульфоксид (IIIг) также встречаются в растениях; они замедляют рост салата, риса, редиса и др.<sup>48, 49</sup>.

Все функционально замещенные 1,2-дитиоланы являются потенциальными радиопротекторами<sup>16</sup>.

#### IV. 1,2-ДИТИОЛЕНЫ

Незамещенный 1,2-дитиолен и его 3-дизамещенные аналоги неизвестны. Ниже рассмотрены 1,2-дитиолен-3-тионы (трителины) (IVa), -3-оны (IVб), -3-имины (IVв) и -3-илидены (IVг).



По химии 1,2-дитиолиевых солей (V) имеется ряд обзоров<sup>10, 68, 70</sup>, поэтому здесь они подробно не рассматриваются. Литература по 1,2-дитиоленам (IV) до 1963 г. рассмотрена в монографии Бреслоу<sup>10</sup>.

#### 1. Методы получения

а) Осернение различных типов органических соединений (серой P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, CS<sub>2</sub>)

Впервые 4,5-диметил-тритион получил в 1884 г. Барбаглия реакцией изовалерианового альдегида с серой (см.<sup>10</sup>):

Получение тритионов осернением углеводородов и галогенуглеводородов

ТАБЛИЦА 11

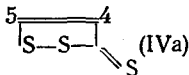
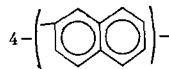
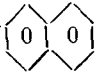
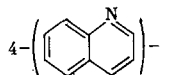
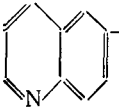
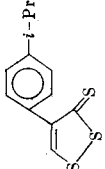
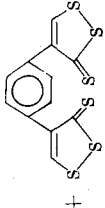
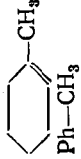
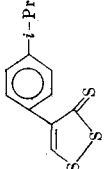
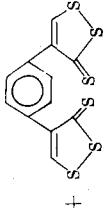

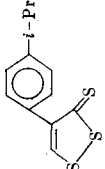
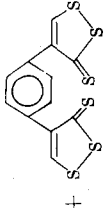
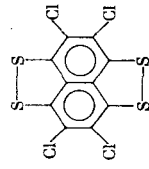
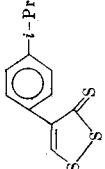
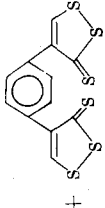
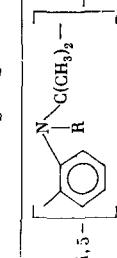
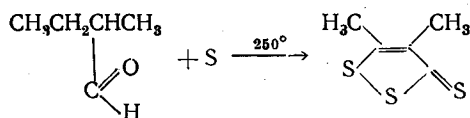
| Тритион   | Реагент, условия реакции         | Исходное соединение   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|---|----------------------------------|---|----------|----------------------|
|  (IVa) | S, 550°, N <sub>2</sub>          | CH <sub>3</sub> —CH=CH <sub>2</sub>   | 56       | 91, 92               |
| 4-CH <sub>3</sub> -   | S(SO <sub>2</sub> ), 195°        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>   | 39—42    | 10                   |
| 4-Cl-   |                                  | CH <sub>3</sub> —C(Cl)=CH—Cl  | 44       | 93                   |
| 4-F-  |                                  | CH <sub>3</sub> —C(F)=CH <sub>2</sub>   | 46       | 93                   |
| 4-CF <sub>3</sub> -   | S, 500°, N <sub>2</sub>          | CH <sub>3</sub> —C(CF <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>  | 46       | 93                   |
| 4-CN-   |                                  | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )—CN   | 19       | 93                   |
| 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -   | S, 190—220°                      | PhCX(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> или PhCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> X,<br>или PhCX(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> X, или<br>PhCHX(CH <sub>3</sub> )CHX <sub>2</sub> (X=Hal)                                 | <40      | 94                   |
| 4-Ar-   | S, 190°, катализатор             | ArCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 22—40    | 95                   |
|        | S, 190°, катализатор             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—    | 56       | 96                   |
|        | S, 190°, катализатор             |  —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 49       | 96                   |
| 5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | S, 190—220°                      | PhCHXCHXCH <sub>2</sub> X или<br>PhCH <sub>2</sub> CHXCH <sub>2</sub> X, или<br>PhCHXCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , или<br>PhCH <sub>2</sub> CHXCH <sub>3</sub> , или<br>Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> X (X=Hal) | 11—18    | 94                   |
| 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -5-CH <sub>3</sub> -                                    | S, 190°, катализатор             | PhCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 1        | 96                   |
| 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -5-HS-  | S, ДМФА, t° (Me <sub>2</sub> NH) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHPh  | 52       | 97                   |
| 4,5-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -                                     | S, 190°, катализатор             | PhCH <sub>2</sub> CH(Ph)CH <sub>3</sub>   | 27       | 96                   |

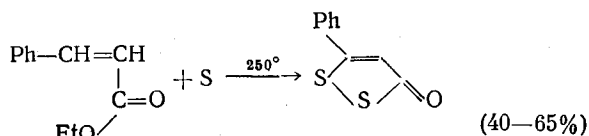


ТАБЛИЦА II (окончание)

|  |  |                               |   |                      |                     |
|--|--|-------------------------------|---|----------------------|---------------------|
| $4,5-(\text{---CH}_2\text{---})_4\text{---}$<br>$4,5-(\text{---CH=CH---})_2\text{---}$ | <br> | <p>S, 130°</p> <p>S, 400°</p> |    | <p>—</p> <p>0,05</p> | <p>98</p> <p>98</p> |
|     |   | <p>S, 400—500°</p>            |    | <p>—</p>             | <p>91</p>           |
|     |   | <p>S, 320°, N<sub>2</sub></p> |  | <p>85</p>            | <p>99</p>           |
|     |   | <p>S, t°</p>                  |  | <p>19—36</p>         | <p>100</p>          |

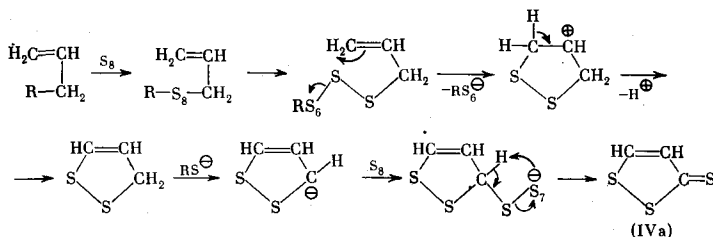


Если для этилциннамата аналогичная реакция дает 5-фенил-1,2-дитиолен-3-он<sup>74</sup>



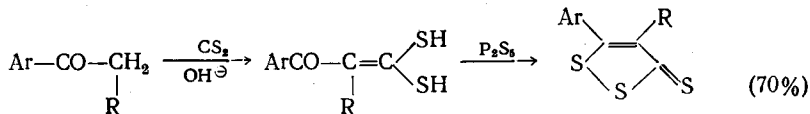
то из  $\alpha$ -метил- или  $\alpha$ -этил-циннаматов образуются 4-карбалкокси-три-тионы или тиофены<sup>10</sup>. Тионирование серой и (или)  $\text{P}_2\text{S}_5$  карбонильных (или тиокарбонильных) производных до сих пор остается наиболее общим способом получения 1,2-дитиолен-3-тионов (IVa), -3-онов (IVб) и -3-илиденов (IVг) (см. табл. 10)<sup>72-90</sup>. Выходы тритионов в реакциях углеводов и галогенуглеводородов с серой (см. табл. 11)<sup>91-100</sup> улучшаются в присутствии основных катализаторов (дифенилгуанидин, мер-курацетамид)<sup>95</sup>.

Механизм образования тритионов (IVa) из олефинов<sup>101</sup> таков:



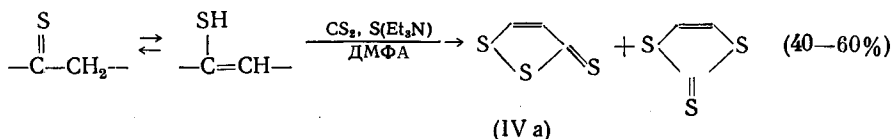
Использование  $\text{P}_2\text{S}_5$  позволяет снизить температуру этой реакции с 500 до 200°<sup>91, 92, 101</sup>.

При осернении насыщенных и непредельных углеводов часто образуется трудноразделимая смесь продуктов — меркаптаны, дисульфиды, тиофены и пр., отчего выходы (IV), особенно из алифатических соединений, редко превышают 20% (см. табл. 11). С более высокими выходами образуются 5-арилтритионы, особенно при осернении  $\text{P}_2\text{S}_5$  продуктов конденсации арилкетонов с  $\text{CS}_2$  (см. табл. 10)<sup>10, 101</sup>



Из азотсодержащих углеводов — кетиминов, енаминов, нитрилов — действием серы и сероуглерода в диметилформамиде также получают тритионы, наряду с изотиазолинами (табл. 12)<sup>76, 102-106</sup>.



С алифатическими тиокетонами (ентиолами)  $\text{CS}_2$  и S дают смесь изомерных 1,2-дитиолен-3-тионов (IVa) и 1,3-дитиолен-2-тионов<sup>107</sup>.



Осернение пропенилбензола в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  дает 4-меркапто — тритионы<sup>10</sup>

ТАБЛИЦА 12

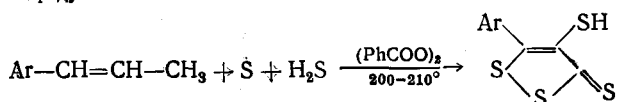
### Осернение N-содержащих соединений смесью $\text{CS}_2 + \text{S}$ (в ДМФА при 20°)

| Тритион   | Исходное соединение  | Выход, % | Ссылка на литературу |
|---|--|----------|----------------------|
| 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -                     | Et-CH=CHNR <sub>2</sub>  | 50       | 102                  |
| 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                     | PhCH=CH-NR <sub>2</sub>  | 30       | 102                  |
| 5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -                     | CH <sub>2</sub> =C(Ph)NR <sub>2</sub>  | 30       | 102                  |
| 4-OCH <sub>3</sub> -5-NH <sub>2</sub>                 | NC-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> *  | 38       | 103                  |
| 4,5-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                 | NC-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> *   | 27       | 103                  |
| 4-CN-5-NH <sub>2</sub>                                | CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>  | 70       | 104                  |
| 4,5-(-CH <sub>2</sub> -) <sub>3</sub> -               |  NBu <sub>2</sub> | 60       | 105                  |
| 4,5-(-CH <sub>2</sub> -) <sub>4</sub> -               |  =N-R             | 30-40    | 76                   |
| 4,5-(-CH <sub>2</sub> -) <sub>n</sub> - + Z **; n=3-5 | CH=C-NR <sub>2</sub><br>( )<br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub><br>n=3,5                            | 30-50    | 102, 106             |

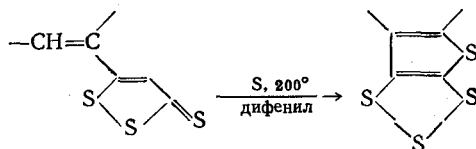
\* Реакция с  $\text{CS}_2$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$ .

• Реакция с  $\text{CS}_2$  в прису

•• Z — побочный продукт.

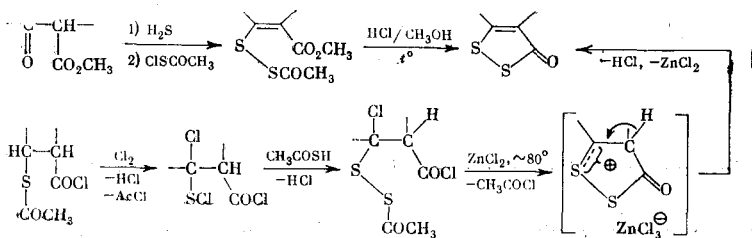


В присутствии основных катализаторов 5-алкенил-тритионы реагируют с серой, образуя бициклические тиенотритионы<sup>108, 109</sup>:



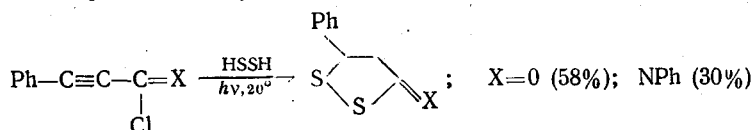
#### б) Циклизация производных $\beta$ -(ацетилдитио)карбоновых кислот

Действием хлористого водорода на эфиры  $\beta$ -(ацетилдитио) — акриловых кислот (в кипящем метаноле) получают с хорошими выходами ариламещенные 1,2-дитиолен-3-оны и с низкими — алкиламещенные <sup>110</sup>. Высокие выходы алкил-, галогензамещенных соединений и даже незамещенного 1,2-дитиолен-3-она достигаются при нагревании хлорангидридов  $\beta$ -хлор- $\beta$ -(ацетилдитио)карбоновых кислот в присутствии катализатора ( $ZnCl_2$ ) без растворителя (см. табл. 13) <sup>32</sup>.

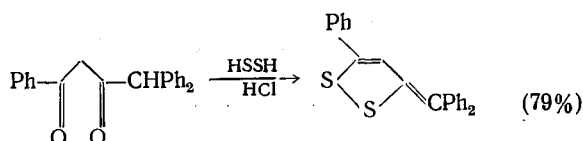




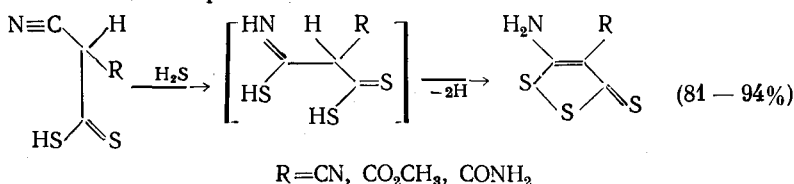
ми аналогами реакция не удается <sup>10</sup>:



Реакция дисульфана с арилзамещенными 1,3-дикетонами приводит к 1,2-дитиолиденам <sup>112</sup>:

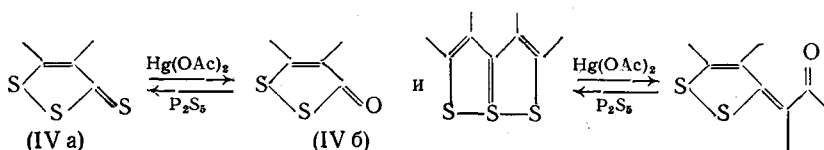


5-Амино-тритионы образуются из  $\alpha$ -циан-дитиокарбоновых кислот при действии  $\text{H}_2\text{S}$  и бромной воды <sup>113</sup>:

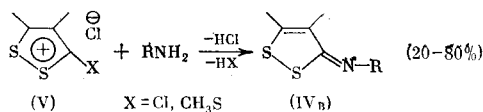


### г) Взаимопревращения 1,2-дитиолоновых соединений

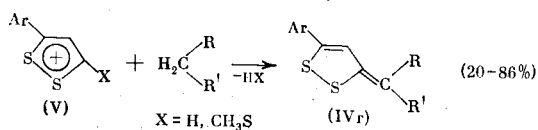
Часто сами 1,2-дитиолены являются исходными для получения других соединений этого типа. Так, 1,2-дитиолен-3-тионы (IVa) легко превращаются в -3-оны (IVб) действием ацетата ртути <sup>72, 114</sup> или хлорангидридов гидроксамовых кислот <sup>115</sup>, а (IVб) действием  $\text{P}_2\text{S}_5$  вновь превращаются в (IVa). Аналогично взаимодействуют дитиолиденкетон и тиотиофены <sup>116</sup>:



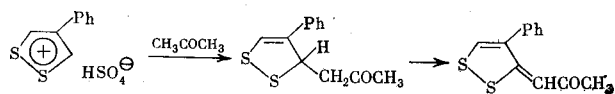
1,2-Дитиолен-3-имины (IVв) получают реакцией 3-хлор- или -метилтио-1,2-дитиолиевых солей (V) с аминами <sup>117-120</sup> или N,N-дихлорбензамидами <sup>121</sup>. Выход (IVв) зависит от основности амина.



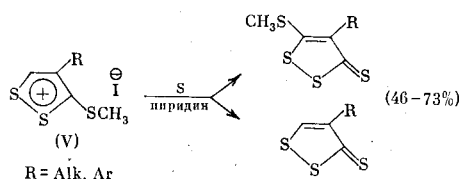
1,2-Дитиолиденны (IVг) обычно получают конденсацией 1,2-дитиолиевых солей (V) с соединениями, содержащими активные метиленовые группы <sup>122-124</sup>:



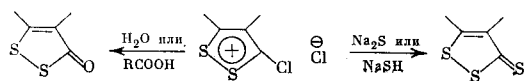
Однако реакция 4-фенил-1,2-дителиолевой соли с ацетоном дает устойчивый 3-монозамещенный 1,2-дителиолен, который образует дителиолиден-кетон (IVг) только в присутствии хлоранила <sup>125, 126</sup>.



С серой 1,2-дителиолевые соли в мягких условиях образуют тритионы; в случае 3-метилтио-1,2-дителиолевых солей (V) эта реакция дает смесь ожидаемого 5-метилтио-трितिона и тритиона, образованного деметилированием исходного (V) <sup>127-129, 159</sup>.



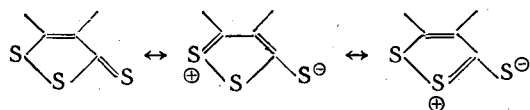
Более нуклеофильные основания переводят 3-хлор-1,2-дителиолевые соли в тритионы, а менее нуклеофильные — в 1,2-дителиолен-3-оны <sup>74, 130</sup>:



## 2. Физические свойства

1,2-Дителиолены имеют *цис*-планарную конфигурацию S—S-связи (двугранный угол между плоскостями валентностей S-атомов  $0^\circ$ ), энергетически, казалось бы, еще менее выгодную, чем в 1,2-дителианах (двугранный угол  $27^\circ$ ) и тем более в открытоцепных дисульфидах ( $90^\circ$ ). Однако в действительности ненасыщенные 5-членные циклические дисульфиды гораздо устойчивее насыщенных потому, что в этом случае энергия отталкивания неподеленных *p*-электронов атомов серы компенсируется энергией сопряжения *p*- и  $\pi$ -электронов <sup>34</sup>.

Структуры тритиона <sup>131</sup> и 4-метил-трितिона <sup>132</sup> установлены рентгенографически. Молекулы имеют плоское строение <sup>10</sup>, с длинами связей C—C и C—S, близкими к таковым в бензоле и тиофене; но длина связи S—S тритионов (2,04 Å) не отличается от таковой в молекулах  $\text{S}_8$  и  $\text{R}_2\text{S}_2$ . Поэтому структура тритионов представляется гибридом следующих резонансных структур (в соотношении 5 : 4 : 1) <sup>133</sup>:



Согласно расчетам методом МО ЛКАО, тритион и его 4- и 5-фенилзамещенные аналоги имеют низкий  $\pi$ -порядок связи S—S (0,07—0,08 <sup>133</sup>; 0,242 <sup>34</sup>) и высокий порядок  $\pi$ -связи C(4)—C(5) ( $\sim 0,8$ ) <sup>134</sup>. В противоположность атомам C(3) и C(5) атом C(4) тритионов несет частичный

отрицательный заряд ( $\sim -0,06$ )<sup>133, 134</sup>. Значительный отрицательный заряд экзоциклического атома серы ( $\sim -0,28$ ) объясняют тенденцией тритиона к приобретению ароматической конфигурации выталкиванием «лишнего»  $\pi$ -электрона<sup>133</sup>.

1,2-Дитиолен-3-оны и -тионы являются аналогами неальтернантных систем тропона и тропотиона. Сравнение ароматичности различных типов 1,2-дитиолов (IVa—в), (V) можно наглядно получить из величин их энергий, вычисленных методом МО ЛКАО (см. табл. 14)<sup>134</sup>. По зна-

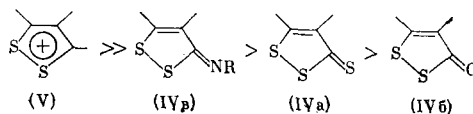
ТАБЛИЦА 14

Величины энергий 1,2-дитиолов (в  $\beta$ -единицах)\*

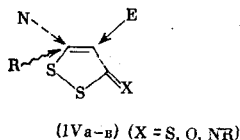
| Номер | Система             | $n$ | $DE$             | $W$              | $DE/n$             |
|-------|---------------------|-----|------------------|------------------|--------------------|
| (IVб) | 1,2-Дитиолен-3-он   | 8   | 1,063            | 12,527           | 0,133              |
| (IVв) | 1,2-Дитиолен-3-имин | 8   | 1,096            | 10,332           | 0,137              |
| (IVa) | 1,2-Дитиолен-3-тион | 8   | 1,057            | 9,425            | 0,132              |
| (V)   | 1,2-Дитиолий-ион    | 6   | $1,57 \div 2,05$ | $7,57 \div 8,13$ | $0,198 \div 0,342$ |

\*  $n$  — число  $\pi$ -электронов;  $W$  — общая  $\pi$ -электронная энергия;  $DE$  — энергия делокализации.

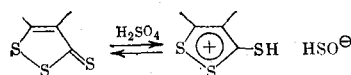
чениям  $DE/n$  1,2-дитиолены располагаются в следующем порядке по убыванию ароматичности:



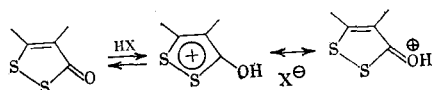
На основании данных молекулярных диаграмм для (IVa—в) предсказаны следующие центры электрофильной ( $E$ ), нуклеофильной ( $N$ ) и радикальной ( $R$ ) реакционных способностей<sup>134</sup>:



Вследствие высокой электронной плотности на тиокарбонильном атоме серы (1,576<sup>135</sup>; 1,433<sup>134</sup>) тритионы проявляют основные свойства и легко растворяются в кислотах<sup>135</sup>:

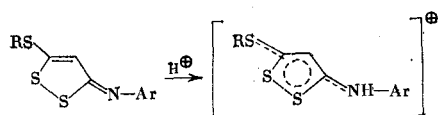


Протонирование менее основных 1,2-дитиолен-3-онов приводит к образованию оксониевой формы в большей степени, чем 1,2-дитиолиевой структуры (по данным ПМР)<sup>70, 136</sup>:

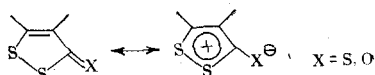


1,2-Дитиолен-3-имины — довольно сильные основания; для 3-арилими-

но-5-метилтио-1,2-дителиенов  $pK_B$  2,57 (для анилина 3,69)<sup>118</sup>:

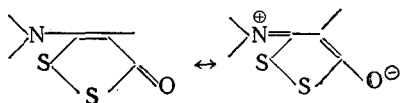


И тритионы, и 1,2-дителиен-3-оны имеют значительные дипольные моменты, хотя для аналогично замещенных тритионов они выше потому, что для них большее значение имеет полярная предельная структура<sup>137, 138</sup>:



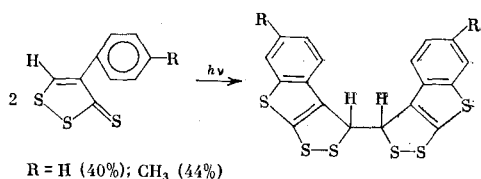
Так, измеренные дипольные моменты тритионов лежат в пределах 3,3—5,5 *D*, а для соответствующих 1,2-дителиен-3-онов — 2,8—4,9 *D*. Измеренные значения «кажущейся» электропроводности также больше для первых ( $\kappa = 8,3 \cdot 10^{-15} - 5,2 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), чем для вторых ( $2,6 \cdot 10^{-15} - 3 \cdot 10^{-14}$ )<sup>137</sup>. Вычисленный дипольный момент незамещенного тритиона равен 5,25 *D*<sup>133</sup>. 4-Галоген- или 5-арил-1,2-дителиены имеют более высокие дипольные моменты, чем соответствующие 5-галоген- или 4-арил-замещенные соединения<sup>138</sup>.

Чрезвычайно высокие дипольные моменты (4,74—6,73 *D*) имеют 1,2-дителиен-3-оны с третичной аминогруппой в 5-положении<sup>137, 138</sup>.

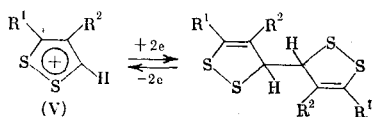


Удивительно высокие температуры плавления<sup>10</sup> тритионов, возможно, объясняются их высокой полярностью.

На фотохимическое поведение 1,2-дителиенов влияет положение заместителя. Если 5-фенил-трителион фотохимически устойчив<sup>139</sup>, то 4-*n*-толил- и 4-фенил-трителионы подвергаются фотохимическим превращениям по связи  $\text{C}=\text{S}$ <sup>140</sup>:

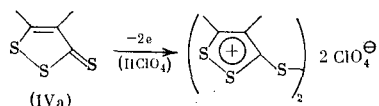


1,2-Дителиевые ионы (V) и бис-(1,2-дителиен-3-ил)ы электрохимически взаимопревращаются на Pt-электроде в  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>141</sup>:





Препаративное анодное окисление тритионов (IVa) приводит к бис-(1,2-дителий)-дисульфиду<sup>142</sup>:



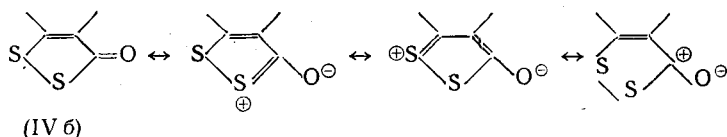
Тритионы окисляются при значениях потенциалов  $E_0 \sim 0,8-1,32$  в, а 1,2-дителиевые соли восстанавливаются при  $E_R \sim (+0,32) - (-0,06)$  в. Заместители при кольце влияют на значения  $E_0$  и  $E_R$  — монозамещенные соединения окисляются и восстанавливаются намного легче дизамещенных<sup>142</sup>.

Полярографическое восстановление тритионов дает катодную волну с потенциалом полуволны  $-0,9$  в<sup>101</sup>.

В УФ- и видимом спектрах поглощения тритионов проявляются сильные полосы поглощения при 225, 250, 280, 335 и 417 мкм<sup>101</sup>, которые несколько сдвинуты для арилзамещенных соединений<sup>10</sup>.

В ИК-спектрах для 1,2-дителиенового скелета найдены характерные полосы поглощения при 504—561 и 1508—1567 см<sup>-1</sup> (S—S- и C—S-колебания кольцевого скелета)<sup>143</sup>. По другим, более поздним данным, характерны линии в ИК-спектре поглощения при 405—420 см<sup>-1</sup>, 430—450 см<sup>-1</sup> (плоские деформационные колебания кольца) и при 1305—1350, 1490—1565 см<sup>-1</sup> (валентные колебания кольца). Валентные колебания S—S-связи 1,2-дителиенов<sup>144</sup> проявляются при 480—525 см<sup>-1</sup>.

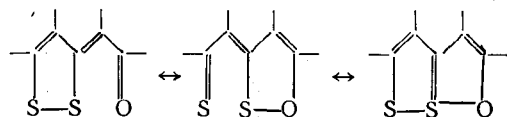
1,2-Дителиен-3-оны обнаруживают в ИК-спектре низкую карбонильную частоту (1610—1685 см<sup>-1</sup>)<sup>32, 145</sup>, как и их аналог тропон (1638 см<sup>-1</sup>), вследствие следующего электронного сдвига<sup>138, 144</sup>:



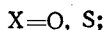
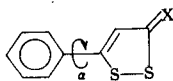
Поэтому самую низкую частоту карбонила (1610—1635 см<sup>-1</sup>) имеют (IVб) с третичной аминогруппой в 5-положении<sup>138</sup>.

Для тритионов<sup>145</sup> ИК-поглощение C=S-группы проявляется при 1110—1190 см<sup>-1</sup>.

Карбонильная частота α-(1,2-дителилиден-3) кетонов проявляется в области очень низких частот (1550—1600 см<sup>-1</sup>), из-за взаимодействия карбонильного кислорода с циклическим атомом серы<sup>145, 146</sup>:



В спектрах ПМР 1,2-дителиен-3-онов и тионов сигналы кольцевых протонов, особенно фрагмента =CH—S находятся в более слабом поле ( $\delta \sim 6,3-8,4$  м.д.), чем у циклических олефинов ( $\delta_{\text{CH}}$  цикlopентена 4,4 м.д.), вследствие конъюгации CO (или CS)-группы и гетероатомов<sup>32, 147</sup>. На основании химических сдвигов ароматических протонов 5-арил-1,2-дителиенов установлено, что 1,2-дителиеновый и арильный циклы некопланарны:



предпочтительна деформация с  $\alpha=30^\circ$ . Экспериментально найдены электроноакцепторные индуктивные вклады 1,2-дителиенов по отношению к арильному заместителю: для  $X=O$  он равен  $(-0,13)$ , а для  $X=S-$   $(-0,16)^{148}$ .

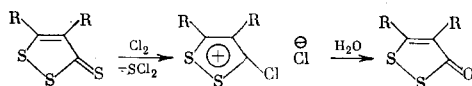
В масс-спектрах 1,2-дителиенов проявляется интенсивный пик молекулярного иона, что также может свидетельствовать об ароматичности этих соединений<sup>149, 150</sup>.

### 3. Химические свойства

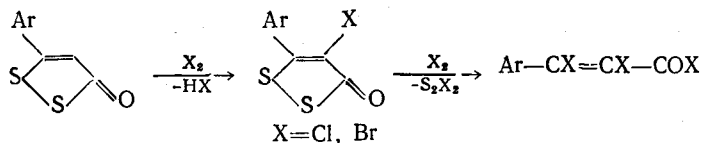
Тритионы реакционноспособнее 1,2-дителиен-3-онов из-за большей поляризуемости группы  $C=S$ <sup>151</sup>.

#### а) Реакции с электрофильными реагентами

Алкилзамещенные 1,2-дителиен-3-тионы в мягких условиях легко реагируют с хлором только по связи  $C=S$  с образованием дитиолиевой соли, которая взаимодействием с растворителем ( $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ ) легко превращается в соответствующий 1,2-дителиен-3-он<sup>74, 80, 152, 153</sup>.



С увеличением ароматичности системы наблюдается и хлорирование кольца, например, при галогенировании 4- или (в более жестких условиях), 5-арилзамещенных 1,2-дителиен-3-тионов образуются соответствующие 5- или 4-галогенсодержащие 1,2-дителиен-3-оны<sup>10, 120, 154, 155</sup>. Однако в еще более жестких условиях (продолжительное действие избытка галогена в кипящем  $CCl_4$ ) все же наблюдается наряду с заместительным галогенированием кольца расщепление цикла с потерей обоих атомов серы и образованием соответствующих производных  $\alpha,\beta$ -дигалоидкоричных кислот<sup>156, 157</sup>.



Незамещенный и алкилзамещенные 1,2-дителиен-3-оны даже в мягких условиях с  $SO_2Cl_2$ , сульфенхлоридами и с хлором реагируют только с раскрытием цикла, причем с  $SO_2Cl_2$  и сульфенхлоридами происходит раскрытие связи  $S-CO$ , а с  $Cl_2$  не только  $S-CO$ , но и  $S-S$ -связей (см. табл. 15)<sup>50, 51</sup>.

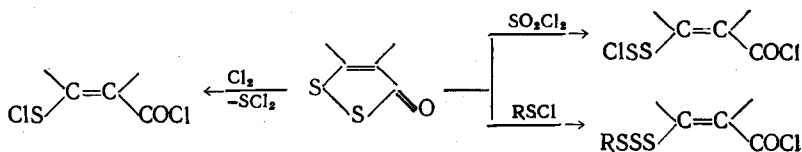
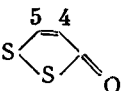


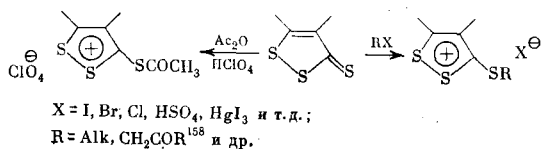
ТАБЛИЦА 16

Продукты расщепления 1,2-дитиолен-3-онов  $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{50}$ ,  $\text{RSCl}^{51}$  и  $\text{Cl}_2^{50}$

| Исходный 1,2-дитиолен-3-он  | Реагент                          | Продукт расщепления                              | Выход, % |
|---|----------------------------------|--|----------|
|  | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$         | $\text{ClSSCH=CHCOCl}$                           | 50       |
|   | $\text{Cl}_2$                    | $\text{ClSCH=CHCOCl}$                            | 72       |
|   | $\text{CH}_3\text{SCl}$          | $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH=CHCOCl}$          | 43       |
|   | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{CH=CHCOCl}$ | 83       |
|   | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$         | $\text{ClSSCH=C(CH}_3\text{)COCl}$               | 68       |
| 4-метил-<br>5-метил-  | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$         | $\text{ClSSC(CH}_3\text{)=CHCOCl}$               | 79       |

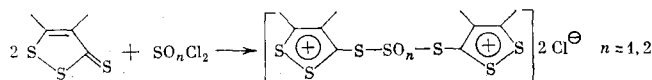
### б) Образование 1,2-дитиолиевых солей

Алкилирование<sup>10, 135, 158–160</sup> и ацилирование<sup>105</sup> тритионов, как правило, приводят к 1,2-дитиолиевым солям:

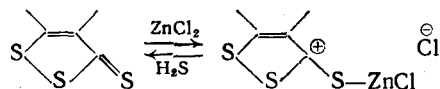


Аналогично реагируют 1,2-дитиолен-3-оны с уксусным ангидридом<sup>105</sup> и фторборатом триэтилоксония<sup>161, 162</sup>. Тритионы превращаются в 3-хлор-1,2-дитиолиевые соли действием оксалилхлорида,  $\text{CCl}_3\text{NCCl}_2$  или тиофосгена в 10 раз легче, чем 1,2-дитиолен-3-оны<sup>105, 151</sup>. 3-Хлор-1,2-дитиолиевые соли образуются также из 1,2-дитиолен-3-онов и  $\text{PCl}_5$  или  $\text{POCl}_3$ <sup>80, 163</sup>, но не с  $\text{PCl}_3$  и  $\text{SOCl}_2$ <sup>80</sup>.

В мягких условиях тритионы образуют ионные аддукты состава 2 : 1 с оксалилхлоридом<sup>80</sup>,  $\text{SOCl}_2$  или  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ <sup>101, 164</sup>. Галогениды тяжелых ме-



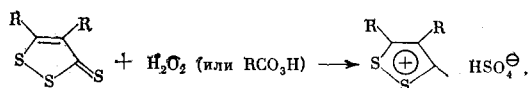
таллов ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) образуют с тритионами желтые кристаллические комплексы (1 : 1 или 1 : 2) также по группе  $\text{C}=\text{S}$ <sup>10, 101</sup>.



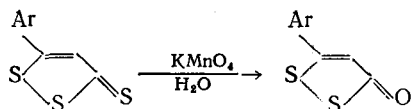
Тритионы с 1,2-дитиолен-3-онами образуют донорно-акцепторные комплексы состава 1 : 2<sup>164</sup>.

### в) Окисление и восстановление

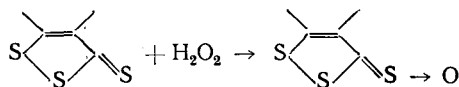
Действием окислителей алкилзамещенные тритионы переводятся в 1,2-дитиолиевые соли<sup>128, 139, 165, 166</sup>:



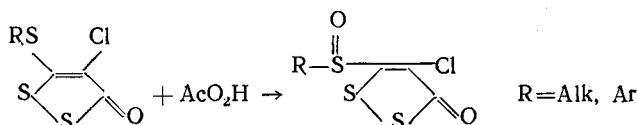
а арилзамещенные — в 1,2-дитиолен-3-оны <sup>120</sup>:



Иногда удается окислить тритионы до S-окситритионов <sup>167, 168</sup>:

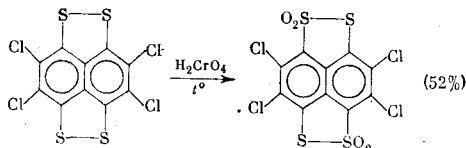


Окисление (1,2-дитиолен-3-онил)сульфидов идет только по экзоциклическому атому серы с образованием сульфинильных производных <sup>118, 169</sup>:

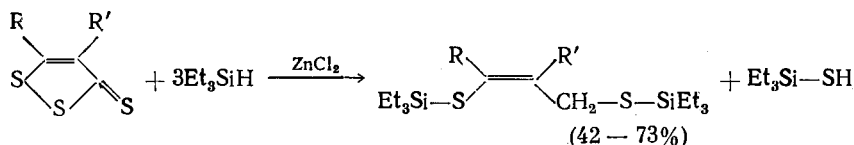


При нагревании  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  окисляют 4,5-диметил-трितिон до  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а 5-*n*-метоксифенил-трितिон — до анисовой кислоты <sup>101</sup>.

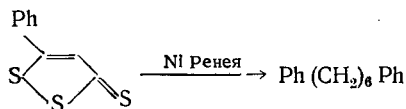
Единственный известный пример окисления дитиолового атома серы — образование тиосультонов из нафтодитиолов и хромовой кислоты <sup>99</sup>:



Восстановление тритионов триэтилсиланом идет как по  $\text{C}=\text{S}$ -, так и по  $\text{S}-\text{S}$ -связям <sup>170</sup>:

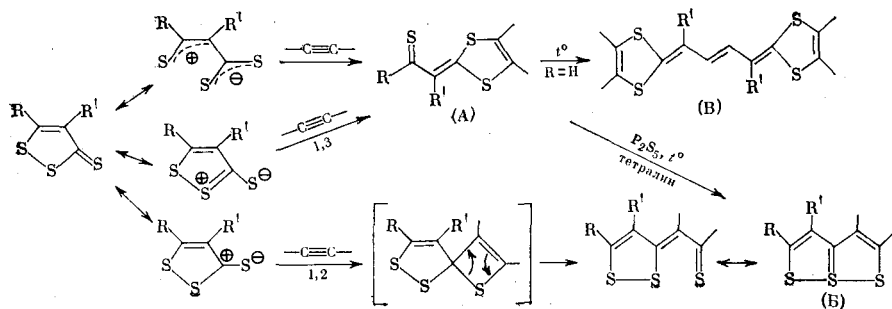


Гидрогенизация тритионов никелем Ренея ведет к полному удалению серы и димеризации углеводородных остатков <sup>101</sup>:



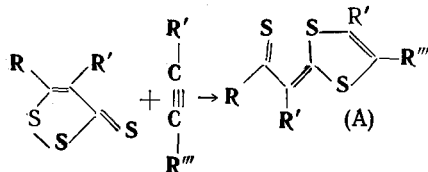
### г) Реакции конденсации

Открытая в 1964 г. <sup>171</sup> реакция тритионов с ацетиленами показала, что в зависимости от условий реакции и характера заместителей тритионы могут реагировать с ними в одной из возможных резонансных структур, в результате чего образуются соединения типа (А) и (Б)



Чаще всего, особенно в условиях кислотного катализа<sup>172</sup>, образуются соединения типа (A) (см. табл. 16)<sup>173-179</sup>. Более активны тритионы с

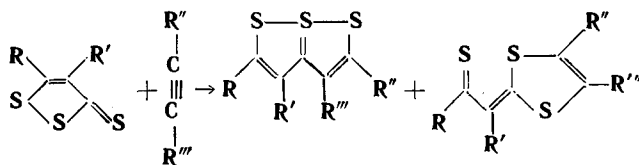
ТАБЛИЦА 16



| R   | R'  | R''                                   | R'''   | Условия реакции                   | Выход (A), % | Ссылки на литературу |
|---|---|---------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------|----------------------|
| Ph  | H   | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | 20°<br>диоксан, t°                | 82           | 173-176              |
| Ph  | H   | CO <sub>2</sub> Et                    | CO <sub>2</sub> Et                               | CHCl <sub>3</sub> , t°            | 82           | 177                  |
| Ph  | H   | H                                     | CHO  | 20°<br>ксилл, t°                  | 84           | 175, 177             |
| Ph  | H   | Ph                                    | H  | 20°<br>ксилл, HCl, t°             | 92           | 175, 177             |
| Ph  | H   | H                                     | n-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | ксилл, t°                         | 42           | 175, 177             |
| Ph  | H   | CONH <sub>2</sub>                     | CONH <sub>2</sub>                                | диоксан, t°                       | 30           | 172, 176             |
| Ph  | H   | CONH <sub>2</sub>                     | CONH <sub>2</sub>                                | 80°                               | 39           | 175, 177             |
| Ph  | H   | CO <sub>2</sub> Et                    | Ph   | диоксан, t°                       | 81           | 177                  |
| Ph  | H   | PhCO                                  | Ph   | диоксан, t°                       | 75, 92       | 174, 175, 177        |
| Ph  | H   | CO <sub>2</sub> Et                    | CH <sub>3</sub>                                  | бензол, t°                        | 79           | 177                  |
| Ph  | H   | CH=CH-CH=CH                           | CH=CH-CH=CH                                      | бензол, t°                        | 74           | 174                  |
| »   | »   | »                                     | »  | катализатор, Pb(OAc) <sub>4</sub> | 28           | 173                  |
| Ph  | Ph  | CO <sub>2</sub> Et                    | Ph   | t°                                | 55           | 174                  |
| n-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>              | H   | Ph                                    | H  | HCl                               | 56           | 176                  |
| n-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>              | H   | H                                     | Ph   | диоксан, t°                       | 25           | 177                  |
| Ph  | n-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | диоксан, t°                       | 52           | 177                  |
| H <sub>2</sub> N                                | CN  | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | диоксан, t°                       | 75           | 177                  |
| CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | Ph  | H                                     | n-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | толуол, t°                        | 58           | 177                  |
| CH <sub>3</sub> S                               | Ph  | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | CHCl <sub>3</sub> , t°            | 73           | 177                  |
| H   | Ph  | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | ДМФА, t°                          | 44           | 177                  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                 | CH <sub>3</sub>                                     | H                                     | Ph   | ДМФА, t°                          | 40           | 177                  |
| H   | H   | CO <sub>2</sub> H                     | H  | 60°                               | 90           | 177                  |
|   |   | CO <sub>2</sub> Et                    | Ph   | 130°                              | 40           | 177                  |
|   |   | PhCO                                  | Ph   | толуол, t°                        | 82           | 177                  |
|   |   | H                                     | SCH <sub>3</sub>                                 | 140°                              | 43           | 178                  |
|   |   | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | —                                 | 85           | 179                  |
|   |   | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | —                                 | 65           | 174                  |
|   |   | CO <sub>2</sub> Me                    | CO <sub>2</sub> Me                               | 20°                               | 74           | 179                  |
|   |   | PhCO                                  | PhCO   | 20°                               | 70           | 179                  |
|   |   | CO <sub>2</sub> H(CO <sub>2</sub> Me) | H  | —                                 | 60           | 92                   |

заместителями в 5-положении <sup>171</sup>. В отсутствие заместителя в 5-положении образуются тиаальдегиды А, R=H, которые нестабильны и легко теряют серу при нагревании с образованием диаддуктов типа В <sup>174, 179</sup>. В отсутствие кислот образуется либо смесь изомерных соединений (А) и (Б), либо только Б (см. табл. 17) <sup>172-180</sup>. Изомеры различаются по

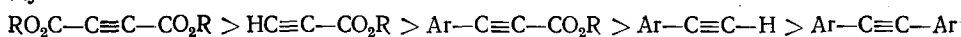
ТАБЛИЦА 17



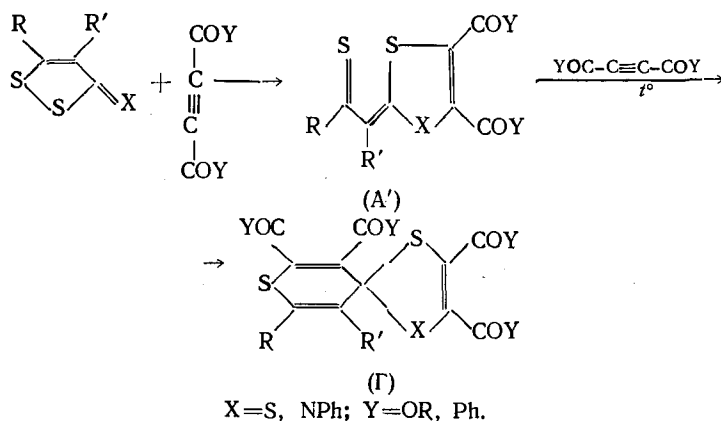
| R  | R'  | R''  | R''' | Условия реакции | Выход, % |     | Ссылка на литературу |
|--|---|--|------|-----------------|----------|-----|----------------------|
|  |   |  |      |                 | (Б)      | (А) |                      |
| Ph   | H   | Ph   | H    | ксилол, t°      | 30       | 0   | 172, 176             |
|  |   | n-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | H    | ксилол, t°      | 5        | 10  | 176, 180             |
|  |   | n-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | H    | ксилол, t°      | 20       | 15  | 176, 180             |
|  |   | Ph   | Ph   | ДМФА, t°        | 41       | 0   | 177                  |
|  |   | n-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H    | ксилол, t°      | 48       | 0   | 180                  |
| n-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H   | Ph   | H    | ксилол, t°      | 50       | 0   | 172, 176             |
| n-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | H   | Ph   | H    | ксилол, HCl, t° | 10       | 60  | 172, 176             |
| n-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub>                                 | Ph   | H    | ксилол, t°      | 20       | 20  | 176                  |
| Ph   | CH <sub>3</sub>                                 | Ph   | H    | ксилол, t°      | 50       | 0   | 176                  |
|  |   |  |      | ксилол, HCl, t° | 15       | 15  | 176                  |
|  |   |  |      | ксилол, HCl, t° | 20       | 10  | 176                  |
| n-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | H   | Ph   | H    | ксилол, t°      | 50       | 0   | 176                  |
| CH <sub>3</sub> S                                | CH <sub>3</sub>                                 | CH <sub>3</sub> S                                | H    | ксилол, t°      | 25       | 25  | 176                  |
| CH <sub>3</sub> S                                | n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> S                                | H    | 140°            | 42       | 0   | 178                  |
|  |   |  |      | 140°            | 38       | 0   | 178                  |

УФ-спектрам <sup>177</sup>. 1,3-Дитиолидентииокетоны (А) легко изомеризуются в ба-тиотиофены (Б) нагреванием с P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> <sup>178</sup>.

Активность ацетиленовых соединений в этих реакциях падает в ряду <sup>175, 176</sup>:



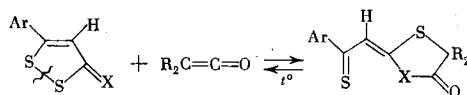
Эфиры ацетилендикарбоновых кислот способны давать аддукты не только 1:1 (А'), но и 2:1 (Г) или их смеси в соотношении, зависящем от активности алкина и температуры реакции (см. табл. 18) <sup>173, 174, 178</sup>:





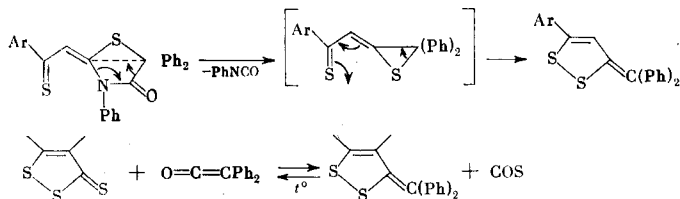
В отличие от тритионов, 1,2-дителиен-3-оны с ацетиленами и олефинами не реагируют<sup>175, 181</sup>.

С более реакционноспособными непредельными соединениями — кетенами и 1,2-дителиеновые соединения с экзоциклическими двойными связями  $C=S$ ,  $C=O$  и  $C=NR$  легко реагируют на холоду с образованием 1:1 продуктов присоединения. Однако эта реакция обратима, и при более высокой температуре аддукты распадаются на исходные компоненты<sup>111, 183–185</sup>.

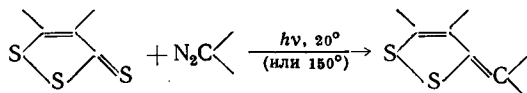


$R = H, CH_3$ ;  $X = S$  (30–70%);  $O$  (40%);  $NPh$  (65–90%)

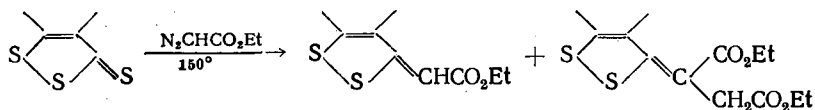
Некоторые аддукты при стоянии перегруппировываются в 1,2-дителиены<sup>112, 184</sup>:



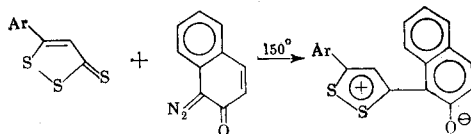
Чрезвычайно легко реагируют тритионы с карбенами; так, с диазокетонами и дифенилдиазометаном с потерей тиокарбонильной серы образуются 1,2-дителииды<sup>186</sup>:



С более активным этилдиазоацетатом образуется смесь 1:1 и 1:2 аддуктов<sup>186</sup>:

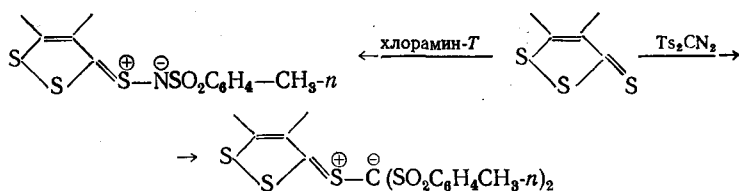


Из 1-диазо-1Н-нафталенона-2 получаются 2-(1,2-дителий)-нафтоляты<sup>186, 187</sup>:

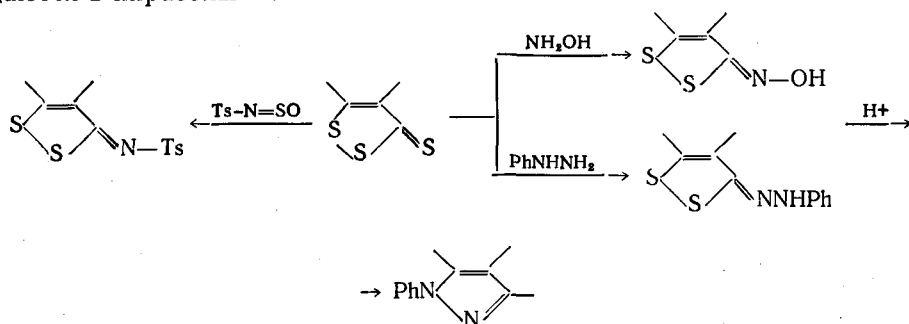


В некоторых случаях 4-фенил- и бензотритионы реагируют с карбенами и нитренами с сохранением группы  $C=S$ . При этом впервые были получены с хорошими выходами устойчивые тиокарбонилилиды и их азотные аналоги — имины<sup>188</sup>.





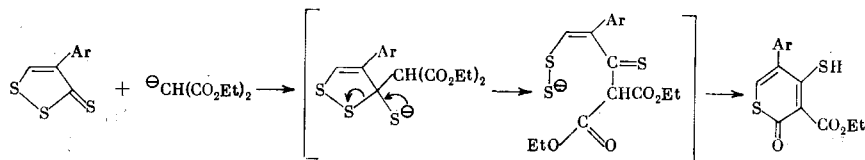
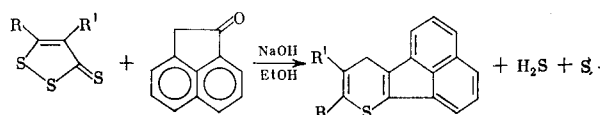
Подобно кетонам и тиокетонам 1,2-дителиен-3-тионы и -оны конденсируются с гидроксиламином<sup>10, 189, 190</sup>, фенилгидразином<sup>101</sup> и N-сульфинил-*n*-толуол-сульфонамидом<sup>191</sup> с образованием соответствующих 1,2-дителиен-3-иминовых производных. Фенилгидразоны легко превращаются в пиразолы<sup>101</sup>:



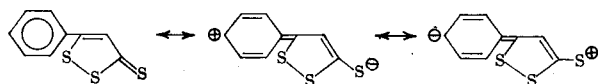
Как и тиокетоны, 5-арил-трителины легко реагируют с СН-ки с лотами: малонитрилом, аценафтоном, малоновым и циануксусным эфирами<sup>101, 102</sup> и с  $\alpha$ -бромкетонами<sup>100</sup> с образованием 1,2-дитиолидинов-3<sup>10, 101</sup>.



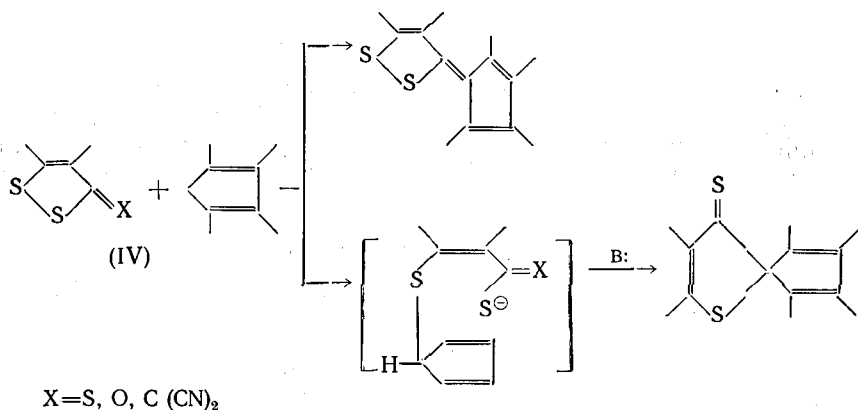
В отличие от 5-арил-1,2-дитиолен-3-тионов, другие тритионы с СН-кислотами в основном реагируют с раскрытием цикла <sup>10, 101, 192</sup>.



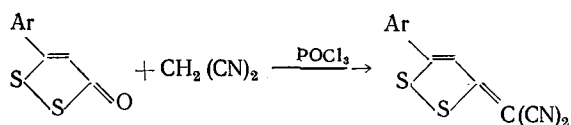
Большая устойчивость к расщеплению 5-арилтритионов объясняется резонансной стабилизацией, невозможной для 4-арил-соединений:



1,2-Дитиолен-3-тионы, -оны и -илидены (IV) с тетрафенилциклопентадиеном (или флуореном) в щелочной среде дают смесь продуктов конденсации и расщепления кольца — дитиафульвалены и спиросоединения <sup>123</sup>:

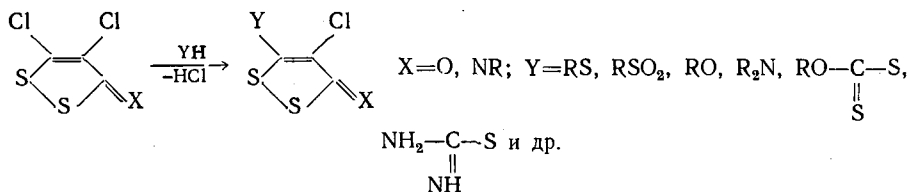


В отличие от 5-арил-1,2-дитиолен-3-тионов, конденсация 5-арил-1,2-дитиолен-3-онов с малонитрилом осуществляется действием хлорокиси фосфора <sup>125</sup>:



#### д) Реакции замещения с сохранением цикла

Многочисленные реакции нуклеофильного замещения галогенида в 5-хлор- и в 4,5-дихлор-1,2-дитиолен-3-онах и -3-иминах показали, что галоген в положении 5 любым нуклеофилом заменяется чрезвычайно легко <sup>193–198</sup>. Галоген в положении 4 не замещается даже с избытком нуклеофила <sup>196</sup> (см. табл. 19–21) <sup>118, 120, 121, 170, 193–197</sup>.



Различие в реакционной способности заместителей в 4- и 5-положениях объясняется различной полярностью атомов C(4) и C(5) дитиоленового кольца (см. выше) <sup>133</sup>, большая реакционная способность галогенида в 5-положении вытекает также из принципа винилогии, поскольку 5-хлор-1,2-дитиолен-3-он является винилогом хлорангидридов карбоновых кислот <sup>193</sup>.

Описана необычная реакция Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> с 4-фенилтритионом, в результате которой был получен 5-меркаптотритион <sup>199</sup>:

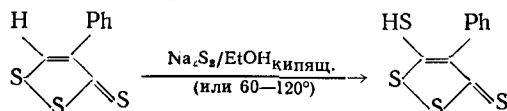
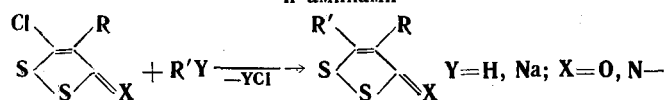


ТАБЛИЦА 19

Взаимодействие 5-хлор-1,2-дителиенов с меркаптанами, сульфινатами, алкоholesами и аминами



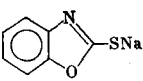
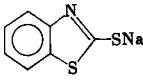
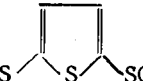


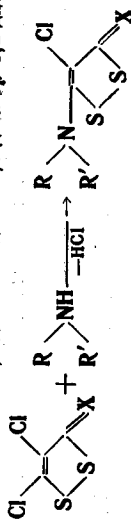
| X  | R  | R'Y   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|--|--|---|----------|----------------------|
| O  | Ph   | CH <sub>3</sub> SH  | 45       | 118                  |
| O  | Ph   | EtSH  | 25       | 118                  |
| O  | Ph   |    | 36       | 118                  |
| O  | Ph   |    | 37       | 118                  |
| N-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -n     | Cl   | PhSH  | 72       | 193                  |
| N-CO <sub>2</sub> Et   | Cl   | PhSH  | 62       | 193                  |
| N-SO <sub>2</sub> -Ph  | Cl   | CH <sub>3</sub> ONa   | 76       | 193                  |
| N-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -n     | Cl   | CH <sub>3</sub> ONa   | 66       | 193                  |
| N-CO <sub>2</sub> Et   | Cl   | CH <sub>3</sub> ONa   | 66       | 193                  |
| N-SO <sub>2</sub> -Ph  | Cl   | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> Na                | 94       | 193                  |
| N-CO <sub>2</sub> -Et  | Cl   | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> Na                | 82       | 193                  |
| N-CH <sub>3</sub>  | Cl   | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> Na                | 47       | 193                  |
| N-CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -o                   | Cl   | PhSO <sub>2</sub> Na  | 77       | 121                  |
| N-CO-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -o, n | Cl   | PhSO <sub>2</sub> Na  | 76       | 121                  |
| O  | Cl   | CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Na  | 70       | 118                  |
| O  | Cl   | EtSO <sub>2</sub> Na  | 84       | 118                  |
| O  | Cl   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHSO <sub>2</sub> Na                                | 61       | 118                  |
| O  | Cl   | ClCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Na  | 55       | 118                  |
| O  | Cl   | PhSO <sub>2</sub> Na  | 97       | 118                  |
| O  | Cl   | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> Na                | 92       | 118                  |
| O  | Cl   | n-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> Na                              | 89       | 118                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |  | 57       | 118                  |
| O  | Ph   | CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Na  | 75       | 118                  |
| O  | Ph   | PhSO <sub>2</sub> Na  | 62       | 118                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | PhNH <sub>2</sub>   | <1       | 197                  |
| O  | Ph   | o-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                   | 40       | 197                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | o-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                   | 21       | 197                  |
| O  | Ph   | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                   | 47       | 197                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                   | 25       | 197                  |
| O  | Ph   | n-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                  | 50       | 197                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | n-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                  | 52       | 197                  |
| O  | Ph   | o-OEt-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                                | 70       | 197                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | o-OEt-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                                | 59       | 197                  |
| O  | Ph   | n-OEt-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                                | 40       | 197                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | n-OEt-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                                | 47       | 197                  |
| O  | Ph   |  | 54       | 197                  |
| O  | n-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |  | 32       | 197                  |

ТАБЛИЦА 20

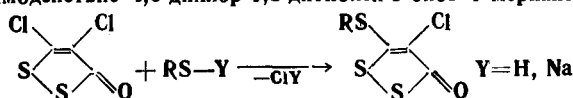
4-Хлор-5-алкиламино-1,2-дитиолены из 4,5-дихлор-1,2-дитиолонов

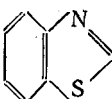
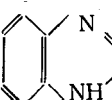
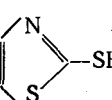
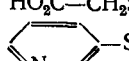
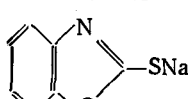
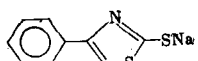


| X                         | R                      | R'                                    | Выход, % | Ссылка на литературу | X   | R                                   | R'   | Выход, % | Ссылка на литературу |
|---------------------------|------------------------|---------------------------------------|----------|----------------------|---|-------------------------------------|--|----------|----------------------|
| O                         | H                      | $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  | 60       | 196                  | $\text{N-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$                    | H                                   | $\text{C}_6\text{H}_5$                         | 57       | 193                  |
| O                         | H                      | $m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  | 85       | 196                  | $\text{N-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n$ | H                                   | $\text{CH}_3$                                  | 36       | 193                  |
| O                         | H                      | $n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  | 85       | 196                  | To же   | H                                   | $\text{CH}_3$                                  | 34       | 193                  |
| O                         | H                      | $o\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ | 77       | 196                  | To же   | H                                   | $n\text{-C}_6\text{H}_7$                       | 58       | 193                  |
| O                         | H                      | $m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ | 88       | 196                  | To же   | H                                   | $n\text{-C}_6\text{H}_9$                       | 58       | 193                  |
| O                         | H                      | $n\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ | 99       | 196                  | To же   | H                                   | $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$                 | 58       | 193                  |
| O                         | H                      | $o\text{-EtO-C}_6\text{H}_4$          | 69       | 196                  | To же   | H                                   | цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$               | 67       | 193                  |
| O                         | H                      | $n\text{-EtO-C}_6\text{H}_4$          | 98       | 196                  | To же   | H                                   | $\text{HO(CH}_2)_2$                            | 37       | 193                  |
| O                         | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $n\text{-EtO-C}_6\text{H}_4$          | 20       | 196                  | To же   | H                                   | $\text{H}_2\text{N(CH}_2)_2$                   | 7, 0     | 193                  |
| O                         | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$                | 94       | 196                  | To же   | H                                   | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$              | 64       | 193                  |
| $\text{CH}_3\text{N}$     | $(\text{CH}_2)_2$      | $\text{O-(CH}_2)_2$                   | 12       | 193                  | To же   | H                                   | $\text{C}_6\text{H}_5$                         | 79       | 193                  |
| $\text{NSO}_2\text{CH}_3$ | $(\text{CH}_2)_2$      | $\text{O-(CH}_2)_2$                   | 87       | 193                  | To же   | H                                   | $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$            | 64       | 193                  |
| To же                     | H                      | $\text{CH}_3$                         | 44       | 193                  | To же   | H                                   | $o\text{-OH-C}_6\text{H}_4$                    | 34       | 193                  |
| To же                     | H                      | $n\text{-C}_6\text{H}_7$              | 40       | 193                  | To же   | $\text{CH}_3$                       | $\text{CH}_3$                                  | 53       | 193                  |
| To же                     | H                      | $n\text{-C}_6\text{H}_9$              | 54       | 193                  | To же   | $(\text{CH}_2)_4$                   | $(\text{CH}_2)_4$                              | 80       | 193                  |
| To же                     | H                      | цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$      | 40       | 193                  | To же   | $(\text{CH}_2)_5$                   | $(\text{CH}_2)_5$                              | 77       | 193                  |
| To же                     | H                      | $\text{HO(CH}_2)_2$                   | 54       | 193                  | To же   | $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$ | $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$            | 79       | 193                  |
| To же                     | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$     | 33       | 193                  | $\text{N-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}n$ | H                                   | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$                | 85       | 193                  |
| To же                     | H                      | $\text{C}_6\text{H}_5$                | 44       | 193                  | $\text{N-CO}_2\text{Et}$                                | H                                   | $\text{Ph}$                                    | 78       | 193                  |
| To же                     | H                      | $n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  | 72       | 193                  | $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}o$            | H                                   | $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$            | 67       | 193                  |
| To же                     | H                      | $n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$  | 62       | 193                  | $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}o$            | H                                   | $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$            | 54       | 121                  |
| To же                     | H                      | $o\text{-OH-C}_6\text{H}_4$           | 51       | 193                  | $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}o$            | H                                   | $n\text{-OEt-C}_6\text{H}_4$                   | 62       | 121                  |
| To же                     | $\text{CH}_3$          | $\text{CH}_3$                         | 92       | 193                  | $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}o$            | H                                   | $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$            | 91       | 121                  |
| To же                     | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$                | 85       | 193                  | $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}o$            | H                                   | $n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$           | 18       | 121                  |
| To же                     | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$                | 35       | 193                  | To же   | H                                   | $n\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$          | 24       | 121                  |
| To же                     | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$                | 76       | 193                  | To же   | H                                   | $n\text{-OC}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ | 15       | 121                  |
| To же                     | $(\text{CH}_2)_4$      | $(\text{CH}_2)_4$                     | 73       | 193                  | To же   | H                                   | $n\text{-OC}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$ | 39       | 121                  |
| To же                     | $(\text{CH}_2)_5$      | $(\text{CH}_2)_5$                     | 87       | 193                  | To же   | H                                   | $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2$            | 56       | 121                  |

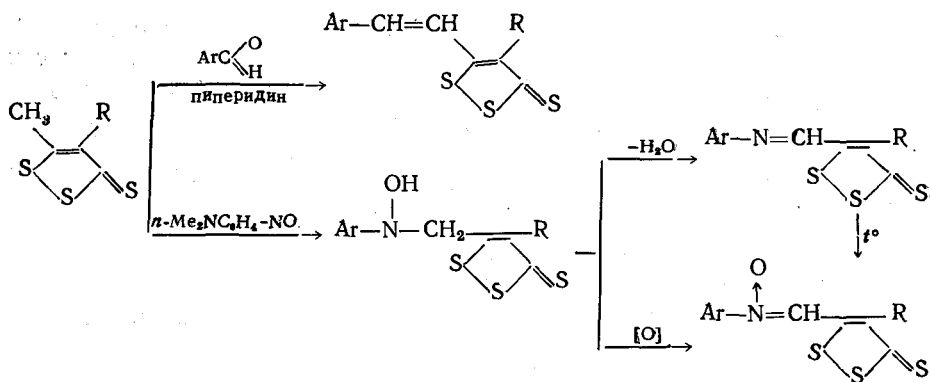
ТАБЛИЦА 21

Взаимодействие 4,5-дихлор-1,2-дитиолен-3-онов с меркаптанами

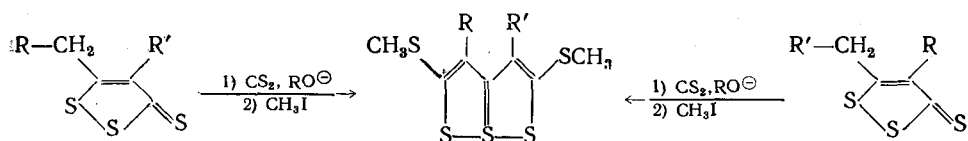


| Исходный RSY   | Выход, % | Ссылка на литературу | Исходный RSY  | Выход, % | Ссылка на литературу |
|--|----------|----------------------|---|----------|----------------------|
| $n\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$  | 84       | 170, 195             |  | 76       | 120                  |
| $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  | 93       | 195, 118             |  | 88       | 120                  |
| $\text{EtO}_2\text{C-CH}_2\text{SH}$   | 75, 5    | 195                  |  | 71       | 120                  |
| $\text{MeO}_2\text{C-CH}_2\text{SH}$   | 53; 89   | 195, 118             |   |          |                      |
| $\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{SH}$  | 32; 91   | 195, 118             |   |          |                      |
|  | 97       | 195                  |   |          |                      |
| $\text{CH}_3\text{SH}$   | 70       | 118                  |   |          |                      |
| $\text{EtSH}$  | 79       | 118                  |   |          |                      |
| $\text{HO(CH}_2)_2\text{SH}$   | 54       | 118                  |   |          |                      |
| $\text{изо-PrO}_2\text{C-CH}_2\text{-SH}$  | 58       | 118                  |   |          |                      |
| $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-SH}$                  | 52       | 118                  |   |          |                      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  | 84       | 118                  |   |          |                      |
| $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$                                     | 78       | 118                  |   |          |                      |
| $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$                                     | 89       | 120                  |   |          |                      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$                                       | 89       | 120                  |   |          |                      |
| $o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH}$                                  | 70       | 120                  |   |          |                      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(CH}_3)_2\text{SH}$                                 | 94       | 120                  |   |          |                      |
|  | 82       | 120                  |  | 63       | 120                  |

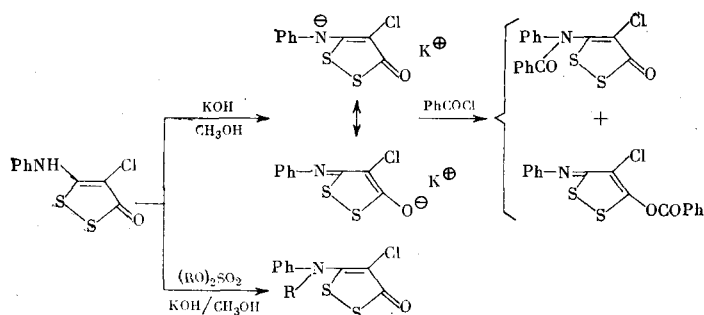
Тритионы, имеющие метильную или  $\text{RCH}_2$ -группу в 5-положении, вступают в конденсацию с ароматическими альдегидами с образованием продуктов альдольной конденсации. С  $n$ -нитрозо- $N,N$ -диметиланилином получается смесь анила и нитрона<sup>10, 81, 101</sup>.



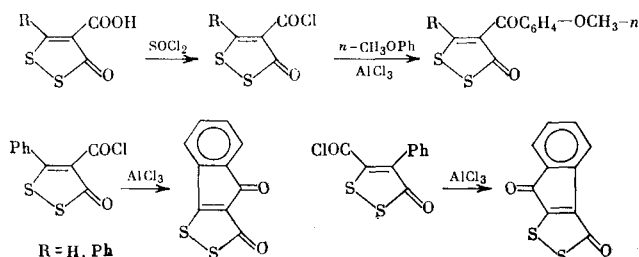
Конденсация 5- $\text{CH}_2\text{R}$ -тритионов с  $\text{CS}_2$  в присутствии основания<sup>178</sup> или без него<sup>200</sup> после метилирования продукта дает бис-(метилтио)-тиотиофены:



Если в 1,2-дитиолен-3-оне в 5-положении находится аминогруппа, то последняя может как ацилироваться, так и алкилироваться<sup>196, 201</sup>:

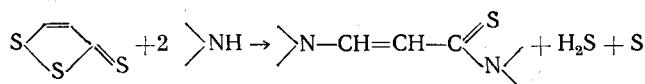


Стабильность 1,2-дитиоленового цикла демонстрируется превращениями Фриделя — Крафта<sup>82, 202, 203</sup>:

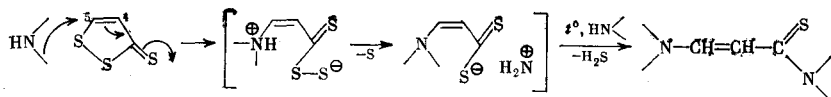


#### е) Реакция с нуклеофильными реагентами с раскрытием цикла

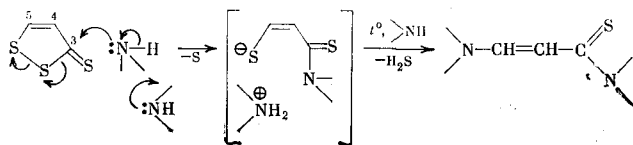
Реакционноспособные 1,2-дитиолен-3-тионы реагируют с нуклеофилами с раскрытием цикла. Так, незамещенный и 4-циантриптоны с избытком таких аминов, как анилин, *n*-толуидин, морфолин реагируют с образованием 3-аминотиоакриламидов<sup>204</sup>.



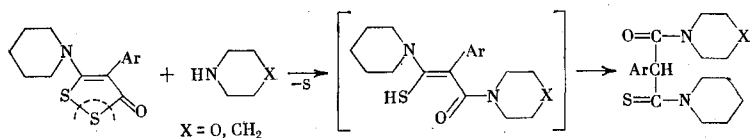
Однако трактовка авторами механизма реакции, предполагающая первоначальное расщепление связи C(5)—S(1) является спорным:



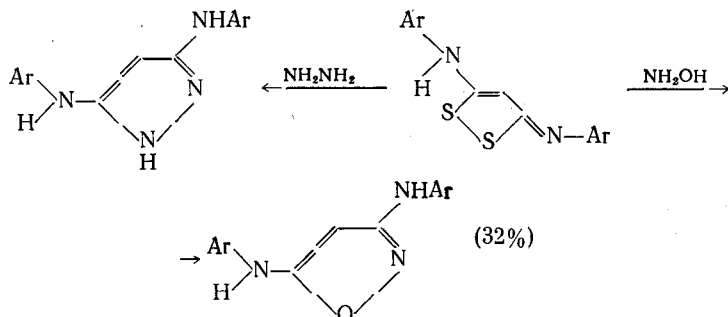
Более вероятным представляется механизм синхронных C(S)—S- и S—S-расщеплений, с атакой амина не C(5)-, а тиокарбонильного C(3)-атома тритиона:



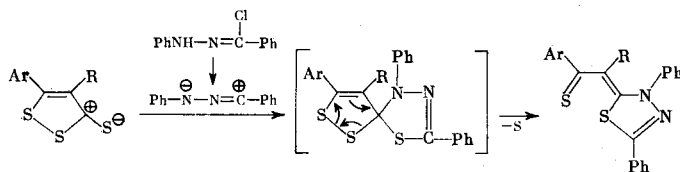
С предлагаемым механизмом согласуются результаты расщепления 4-арил-5-N-пиперидил-1,2-дителиолен-3-онов морфолином и пиперидином, когда образуются диамиды арилмонотиомалоновой кислоты<sup>197</sup>:



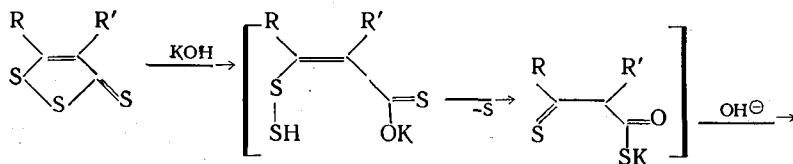
В реакциях 5-арилимино-1,2-дителиолен-3-иминов с гидразином (или фенилгидразином) и гидроксиламином происходит расщепление цикла с образованием соответственно пиразола и изоксазола<sup>191, 205</sup>:

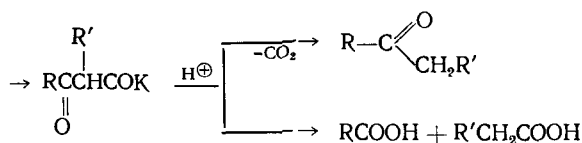


Аналогичным способом реагируют 5-арил-трителионы с фенил-(α-хлор-бензилиден)-гидразином с образованием 1,3,4-тиадиазолинов<sup>206</sup>:

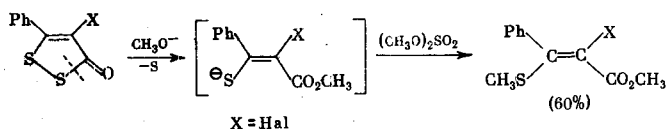


1,2-Дителиоленовый цикл расщепляется щелочами<sup>207</sup> еще легче, чем аминами. Гидролиз тритионов избытком щелочи приводит к производным ацетоуксусной кислоты, которые далее расщепляются до кетона или соответствующих кислот<sup>10, 101</sup>.

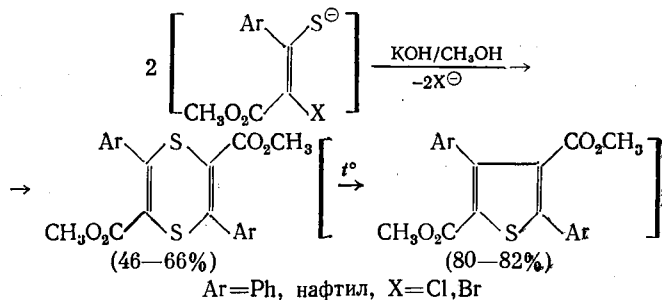




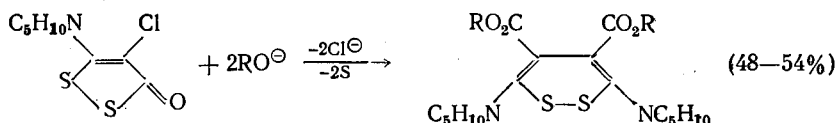
Гидролиз 5-фенил-1,2-дитиолен-3-она избытком КОН дает ацетофенон<sup>71</sup>; однако действие эквимольного количества метанольной щелочи приводит к эфиру β-(метилтио)коричной кислоты<sup>208</sup>:



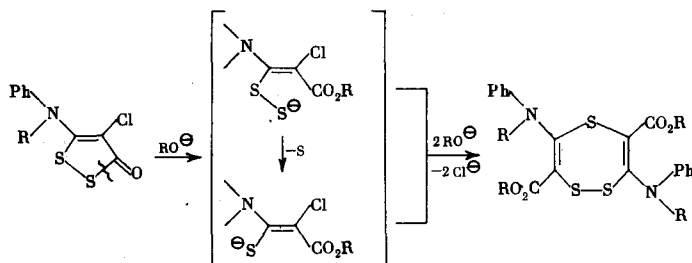
При щелочном расщеплении 4-галоген-5-арил-1,2-дитиолен-3-онов образующиеся фрагменты конденсируются в производные 1,4-дитиациклогексидиена по типу «голова к хвосту» с выделением галогенид-ионов<sup>120, 207</sup>:



В случае гидролиза 4-хлор-5-пиперидино-1,2-дитиолен-3-онов подобные фрагменты димеризуются по типу «голова к голове» с образованием производных 1,2-дитиациклогексидиена<sup>208, 209</sup>:

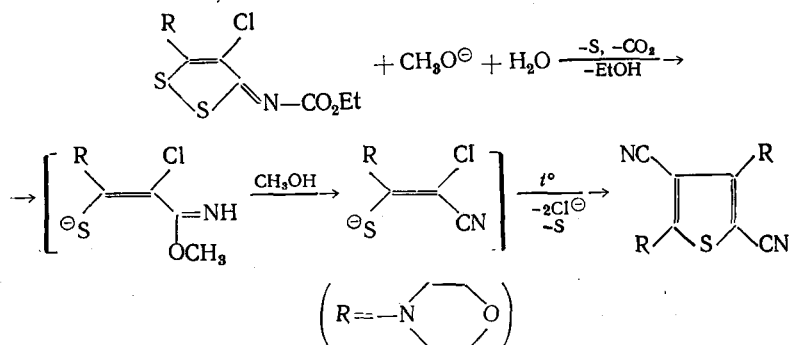


При реакции со спиртовой щелочью 4-хлор-5-N-алкиланилино-1,2-дитиолен-3-онов первичный продукт расщепления связи S-CO кольца сохраняется только в одном звене образующейся 1,2,5-тритиациклопептадиеновой структуры<sup>194, 210</sup>:

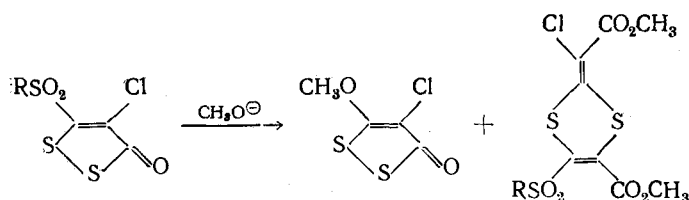


4-Хлор-1,2-дитиолен-3-имины гораздо устойчивее и расщепляются только кипящей метанольной щелочью, с образованием тиофеновых произ-

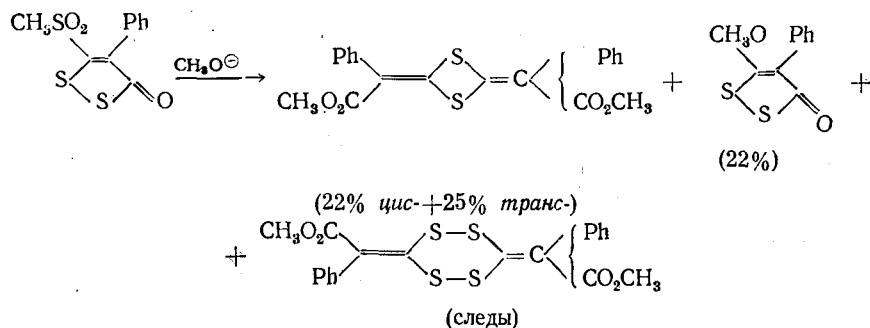


водных <sup>193</sup>:


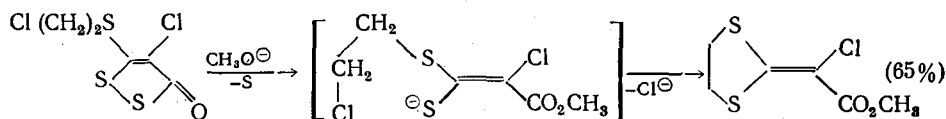
Реакция 4-хлор-5-сульфонил-1,2-дитиолен-3-онов с алкоглятами наряду с 4-хлор-5-алкокси-1,2-дитиолен-3-оном дает 1,3-дитиафульвалены <sup>211</sup>:



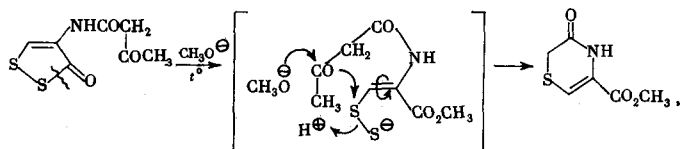
В отсутствие хлора в 4-положении в результате нескольких конкурирующих реакций образуется несколько соединений, с преобладанием 2,4-бис-алкилиден-1,3-дитиациклобутанов <sup>211</sup>:



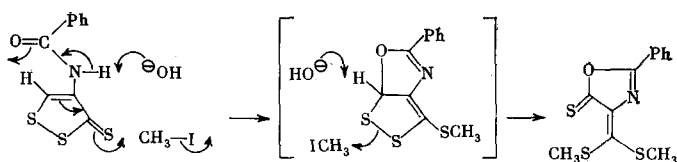
Щелочное расщепление 4-хлор-5-(2-хлорэтилтио)-1,2-дитиолен-3-она дает 2-алкилиден-1,3-дитиолан <sup>211</sup>:



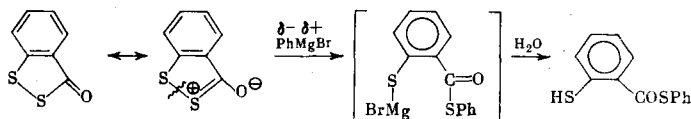
N-Ацилированные 4-амино-1,2-дитиолен-3-оны в этих условиях образуют N-гетероциклы. Так, из 4-ацетонамидо-1,2-дитиолен-3-она с низким выходом получается тиазин-3-оновое производное <sup>212</sup>:



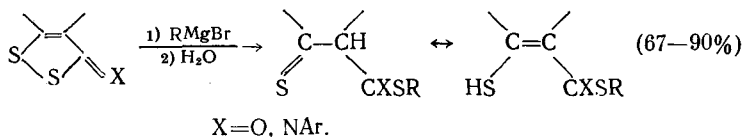
а метилирование 4-ациламино-третионов в присутствии  $t\text{-BuOK}$  или  $\text{KOH}$  дает оксазолин-5-тионы <sup>213</sup>.



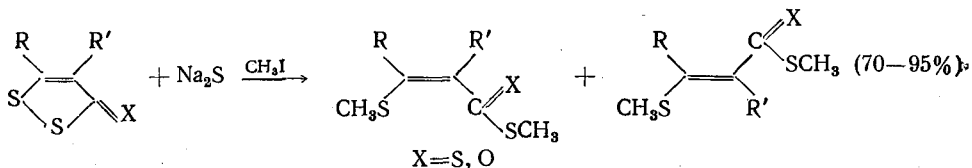
4,5-Бензо-1,2-дителиен-3-он расщепляется фенолмагнийбромидом по связи  $\text{S}-\text{S}$  с образованием эфиров  $o$ -меркаптотиолбензойной кислоты <sup>214</sup>:



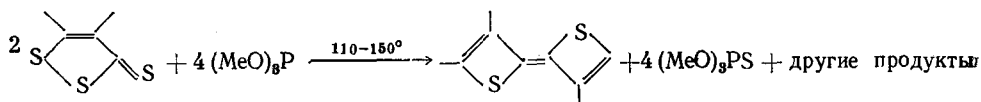
5-Амино-1,2-дителиен-3-оны и 5-арил-1,2-дителиен-3-имины взаимодействуют с реактивами Гриньяра аналогично, хотя в этих случаях преобладает не тиенольная, а тикетонная структура продуктов расщепления <sup>215, 216</sup>:



Реакция третионов и 1,2-дителиен-3-онов с  $\text{Na}_2\text{S}$  также идет с раскрытием связи  $\text{S}-\text{S}$  с образованием непредельных тио- или дитиоэфиров <sup>217</sup>



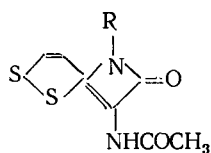
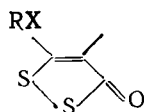
Нагревание алкилзамещенных третионов с избытком органического соединения трехвалентного фосфора приводит, как предполагают, к тиестенилидену <sup>218</sup>:



#### 4. Применение

##### а) Лекарственные препараты

Тритионы найдены в природе (в растениях)<sup>95</sup>. Ядро 1,2-дитиолена является фрагментом антибиотиков тиолутина (VIa), голомицина (VIб) и др.<sup>212</sup>. Ряд тритионов используется в медицине для стимулирования работы печени и желчного пузыря<sup>95</sup>. Желчегонными нетоксичными препаратами являются 5-*n*-метоксифенил-1,2-дитиолен-3-тион («сульфалем» ГДР)<sup>219</sup> и -3-он<sup>220</sup>, тогда как 4-арилтритионы менее эффективны<sup>219</sup>. Тритионы, особенно с тиофенным остатком в 5-положении, обладают мочегонной активностью<sup>221</sup>.

(VI); R=CH<sub>3</sub> (а), H (б)(VII); X=SO<sub>2</sub> (а), SO (б), S (в)

##### б) Инсектициды

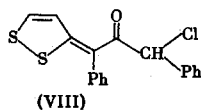
4-Ароил-5-арил-тритионы<sup>85</sup>, 4-фенил-5-хлор-1,2-дитиолен-3-он<sup>222</sup> и 4,5-дихлор-1,2-дитиолен-3-арилимины<sup>223</sup> являются фунгицидами, пригодными для обработки зерна. Противогрибковыми свойствами обладают и 1,2-бензодитиолен-3-тионы и -оксимы<sup>189, 190, 224</sup>. Бактерицидами и фунгицидами являются 5-сульфонил-, -сульфоксидо- и -сульфидо-1,2-дитиолен-3-оны (VIIa—в)<sup>170, 195, 225–227</sup>, эффективные против плесневых и патогенных грибов<sup>170, 195</sup>, а также 5-аминозамещенные 4-хлор-1,2-дитиолен-3-оны<sup>225, 228</sup> и -3-фенилимины<sup>119</sup>. 4-Фенил-5-(метоксикарбонилтио)- и -(морфолинтио)-тритионы используются как инсектициды, фунгициды<sup>228, 229</sup>.

##### в) Добавки к смазочным маслам

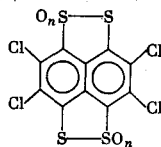
Алкилзамещенные тритионы могут использоваться в смазочных маслах как антиокислительные и противозадирные присадки. Из-за лучшей растворимости в нефтяных маслах особенно эффективен 4-неопентил-5-трет-бутилтритион<sup>230</sup>. Многоцелевыми добавками к смазочным маслам являются S-окситритионы<sup>168, 169</sup> и продукты реакции тритионов с полиаминами<sup>231</sup> и фосфитами<sup>218</sup>. Ингибиторами коррозии в смазочных маслах являются 4-замещенные тритионы<sup>93</sup>.

##### г) Прочие области

Хлорированные 1,2-дитиолен-3-ацилметилены (VIII)<sup>128</sup>, хлорнафтодитиолы и их диоксиды (IX, а, б)<sup>99</sup> применяются в качестве желтых красителей для термопластов. Соединения (IX, а, б) применяются также в качестве полупроводников и диэлектриков<sup>99</sup>.



(VIII)



(IX); n=0 (а), 2 (б)

4-Фенил-5-(метоксикарбонилтио)- и -(морфолинтио)-третионы используются как ускорители вулканизации<sup>228, 229</sup>.

В аналитической практике фенилзамещенные третионы используются для экстракции и фотометрического или гравиметрического определения Pt(II) или Hg(II) в виде нерастворимых в воде оранжевых комплексов  $M(II)Cl_2R_2$ <sup>103, 232, 233</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Krespan, J. Org. Chem., 27, 3995 (1962).
2. D. Dittmer, P. Chang, F. Davis, J. Stamos, K. Takahashi, Там же, 37, 1116 (1972).
3. C. Krespan, B. McKusick, T. Cairns, J. Am. Chem. Soc., 82, 1515 (1960).
4. C. Krespan, Там же, 83, 3434 (1961).
5. P. Guha, M. Chaklader, Quart. J. Indian. Chem. Soc., 2, 318 (1925); C. A., 20, 1797 (1926).
6. C. Krespan, B. McKusick, J. Am. Chem. Soc., 83, 3438 (1961).
7. N. De'Ath, D. Denney, Chem. Commun., 1972, 395.
8. R. King, F. Korendowski, Там же, 1966, 771.
9. A. Davidson, R. Holm, Inorg. Synth., 10, 8 (1967).
10. D. Breslow, H. Skolnik, Multi-sulphur and sulfur and oxygen 5- and 6-membered heterocycles, Intersci., N. Y., Part 1, 1966, p. 313, 347.
11. J. Affleck, G. Dougherty, J. Org. Chem., 15, 865 (1950).
12. L. Field, R. Barbee, Там же, 34, 36 (1969).
13. D. Harpp, J. Gleason, Там же, 35, 3259 (1970).
14. K. Konishi, Agr. Biol. Chem. (Tokyo), 32, 1199 (1968); C. A., 70, 19997 (1968).
15. G. Claeson, Arkiv Kemi, 30, 277 (1969).
16. L. Field, J. Khim, J. Org. Chem., 37, 2710 (1972).
17. J. Schauble, J. Williams, J. Org. Chem., 37, 2514 (1972).
18. C. Goran, T. Arne, Arkiv Kemi, 29, 311 (1968).
19. G. Claeson, A. Thalen, Acta, Chem. Scand., 17, 2763 (1963).
20. C. Frisell, G. Bergson, Arkiv Kemi, 25, 263 (1966).
21. M. Hedblom, Tetrahedron Lett., 1970, 5159.
22. A. Thalen, G. Claeson, Arkiv Kemi, 24, 462 (1965).
23. U. Schmidt, P. Grafen, H. Goedde, Lieb. Ann., 670, 157 (1963).
24. R. Cragg, A. Weston, Tetrahedron Lett., 1973, 655.
25. S. Yurugi, H. Yonemoto, T. Fushimi, M. Murata, Yakugaku Zasshi, 80, 1691 (1960); C. A., 55, 12288 (1961).
26. L. Schotte, Acta Chem. Scand., 8, 130 (1954).
27. G. Bergson, A. Biezais, Arkiv Kemi, 22, 475 (1964).
28. G. Claeson, A. Thalen, Acta Chem. Scand., 17, 1172 (1963).
29. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 209.
30. М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1968, 1889.
31. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1972, 489.
32. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1974, 700.
33. J. Johnson, The Roger Adams Symposium, N. Y., 1955, p. 60.
34. A. Hordvik, Acta Chem. Scand., 20, 1885 (1966).
35. J. Baltrop, P. Hayes, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 76, 4348 (1954).
36. U. Schmidt, P. Grafen, H. Goelde, Angew. Chem., 77, 900 (1965).
37. A. Schöberl, H. Gräffe, Lieb. Ann., 614, 66 (1958).
38. S. Sunner, Nature, 176, 217 (1955).
39. M. Krackov, G. Bergson, A. Biezais, H. Mautner, J. Am. Chem. Soc., 88, 1759 (1966).
40. Y. Asahi, K. Terada, M. Ichio, Rev. Polarogr., 14, 328 (1967); C. A., 71, 21598 (1969).
41. B. Lindberg, G. Bergson, Arkiv Kemi, 23, 319 (1965).
42. P. Brown, J. Edwards, J. Org. Chem., 34, 3131 (1969).
43. T. Owen, A. Wilbraham, J. Am. Chem. Soc., 91, 3365 (1969).
44. G. Claeson, Acta Chem. Scand., 9, 178 (1955).
45. T. Akira, M. Kentaro, I. Teruyuki, Chem. and Pharm. Bull., 19, 1022 (1971).
46. H. Yanagawa, T. Kato, Y. Kitahara, Tetrahedron Lett., 1973, 1073.
47. Y. Fukuhara, Пат. Японии 6805820 (1968); C. A., 69, 52650 (1968).
48. E. Goethals, J. Huylebroeck, W. Smolders, Bull. Soc. Chim. Belg., 78, 191 (1969); C. A., 71, 60607 (1969).
49. F. Wudl, R. Gruber, A. Padwa, Tetrahedron Lett., 1969, 2133.
50. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 643.

51. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1975, 2610.
52. D. Harpp, J. Gleason, J. Am. Chem. Soc., 93, 2437 (1971).
53. И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, Т. П. Васильева, ДАН СССР, 224, 99 (1975).
54. A. Fava, A. Iliceto, E. Camera, J. Am. Chem. Soc., 79, 836 (1957).
55. P. Brown, J. Edwards, Biochemistry, 8, 1200 (1969).
56. P. Brown, J. Edwards, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2671 (1970).
57. Ф. Челленджер, Некоторые вопросы химии серосодержащих органических соединений, «Мир», М., 1963, стр. 15.
58. P. Sadler, Chem. Rev., 60, 575 (1960).
59. S. Chiba, Y. Saji, Y. Takeo, T. Yui, Y. Aramaki, Japan. J. Pharmacol., 17, 491 (1967); C. A., 68, 11172 (1968).
60. K. Konishi, Agr. Biol. Chem. (Tokyo), 32, 1199 (1968); C. A., 70, 19997 (1969).
61. N. Mitsuo, H. Hukoichi, Chem. Pharm. Bull., 16, 311 (1968); C. A., 69, 19056 (1968).
62. M. Sakai, Biochem. Toxicol. Insectic., 1969, 13; C. A., 73, 65284 (1970).
63. K. Konishi, Agr. Biol. Chem. (Tokyo) 34, 935 (1970); CA., 73, 45386 (1970).
64. J. Loder, G. Russel, B. Graeme, Australian J. Chem. 22, 1271 (1969).
65. J. Loder, G. Russel, Tetrahedron Lett., 1966, 6327.
66. K. Atsushi, N. Mitsuo, Там же, 1972, 203.
67. G. Claeson, J. Pedersen, Там же, 1968, 3975.
68. H. Janagawa, T. Kato, Y. Kitahara, N. Takahashi, Y. Kato, Там же, 1972, 2549.
69. N. Lozac'h, J. Vialle, Organic Sulfur Comp., 2, 257 (1966).
70. H. Prinzbach, E. Futterer, Adv. Heterocycl. Chem., 7, 39, (1966).
71. E. Baumann, E. Fromm, Chem. Ber., 30, 110 (1897).
72. R. Beer, R. Slater, J. Chem. Soc., 1964, 4069.
73. R. Warrener, E. Cain, Chem. Ind., 1966, 289.
74. F. Böberg, Lieb. Ann., 679, 109 (1964).
75. P. Mouchel, A. Thuillier, Bull. Soc. chim. France, 1966, 482.
76. R. Mayer, J. Jentzsch, J. Prakt. Chem., 23, 113 (1964).
77. J. Brelivet, J. Teste, C. r., 263, 495 (1966).
78. D. Duguay, T. Quiniou, Bull. Soc. chim. France, 1972, 637.
79. М. Г. Воронков, Т. В. Лапина, Химия гетероцикл. соед., 1970, 592.
80. J. Faust, R. Mayer, Lieb. Ann., 688, 150 (1965).
81. C. Trebaul, J. Teste, Bull. Soc. chim. France, 1969, 2456.
82. C. Trebaul, Там же, Pt. 2, 1973, 721.
83. A. Bruno, G. Purrello, Gazz. chim. ital., 96, 1009 (1966).
84. M. Cadec, C. Trebaul, J. Teste, Bull. Soc. chim. France, 1968, 2964.
85. M. Francois, Франц. пат. 6400267 (1964); C. A., 62, 564 (1965).
86. H. Quiniou, N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France, 1963, 1171.
87. G. Peister-Guillouzo, N. Lozac'h, Там же, 1963, 153.
88. M. Marceau, A. Thuillier, C. r., 262c, 147 (1966).
89. J. Brelivet, P. Appriou, J. Teste, Bull. Soc. chim. France, 1971, 1344.
90. M. Ebel, L. Legrand, N. Lozac'h, Там же, 1963, 161.
91. R. Hodgson, Пат. ФРГ 1275068 (1968); C. A., 69, 86999 (1968).
92. H. Davy, J. Vialle, C. r., 275C, 625 (1972).
93. R. Hodson, E. Smutny, Пат. США 3394146 (1968); C. A., 69, 67326 (1968).
94. М. Г. Воронков, Т. В. Лапина, Э. П. Попова, Химия гетероцикл. соед. 1967, 633.
95. М. Г. Воронков, Т. В. Лапина, Там же, 1965, 342.
96. М. Г. Воронков, Т. В. Лапина, Ж. З. Минкина, Там же, 1971, 999.
97. J. Brown, J. Chem. Soc., 1968, C 1077.
98. R. Mayer, E. Hoffmann, J. Faust, J. Prakt. Chem., 23, 77 (1964).
99. E. Klingsberg, Пат. США 363048 (1972); РЖХим., 1972, 21Н174.
100. J. Brown, J. Chem. Soc., 1968 C, 1074.
101. P. Landis, Chem. Rev., 65, 237 (1965).
102. R. Mayer, P. Wittig, J. Fabian, R. Heitmuller, Chem. Ber., 97, 654 (1964).
103. K. Gewald, Там же, 101, 383 (1968).
104. K. Gewald, Z. Chem., 3, 26 (1963).
105. R. Mayer, H. Hartmann, Chem. Ber., 97, 1886 (1964).
106. J. Fabian, K. Gewald, R. Mayer, Angew. Chem., 75, 90 (1963).
107. R. Couturier, D. Paquer, A. Thuillier, C. r., 270 C, 1878 (1970).
108. J. Brelivet, P. Appriou, J. Teste, C. r., 265 C, 1010 (1967).
109. P. Appriou, J. Brelivet, J. Teste, Bull. Soc. chim. France, 1970, 1497.
110. P. Raoul, J. Vialle, Там же, 1959, 1670.
111. R. Brown, J. Rae, Australian J. Chem., 17, 447 (1964).
112. P. Rioult, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1967, 2883.
113. M. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2938 (1970).
114. R. Mayer, J. Faust, Chem. Ber., 96, 2702 (1963).
115. F. Böberg, J. Knoop, Lieb. Ann., 708, 148 (1967).

116. M. Stavaux, N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France, 1967, 2082.
117. R. Wiedermann, W. Gentzkow, F. Boberg, Lieb. Ann., 742, 103 (1970).
118. J. Bader, Helv. Chim. Acta, 51, 1409 (1968).
119. J. Bader, K. Gaetzi, Швейц. пат. 1928871 (1970); C. A., 72, 90437 (1970).
120. A. Marei, M. El Sukkary, J. Chem. UAR, 14, 101 (1971); РЖ Хим., 1972, 20Ж 302.
121. F. Boberg, G. Wentrup, Lieb. Ann., 1973, 241.
122. R. Pinel, Y. Mollier, N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France, 1966, 1049.
123. A. Luttringhaus, E. Futterer, H. Prinzbach, Tetrahedron Lett., 1963, 1209.
124. Y. Mollier, N. Lozac'h, F. Terrier, Bull. Soc. chim. France, 1963, 157.
125. E. Klingsberg, J. Org. Chem., 31, 3489 (1966).
126. E. Klingsberg, Пат. США 3361764 (1968); C. A., 69, 19140 (1968).
127. A. Grandin, C. Boillon, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1968, 4555.
128. E. Klingsberg, Organosulfur chemistry. Reviews of current research (ed. by M. Janssen), N. Y., 1967, p. 171.
129. M. Bouillon, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1964, 1173.
130. J. Faust, H. Spies, R. Mayer, Z. Chem., 7, 275 (1967).
131. A. Hordvik, Acta Chem. Scand., 17, 1809 (1963).
132. W. Kehl, G. Jeffrey, Acta Cryst., 11, 813 (1958).
133. М. Г. Воронков, В. И. Минкин, О. А. Осипов, М. Г. Козан, Т. В. Лапина, Химия гетероцикл. соед., 1967, 758.
134. R. Zahradnik, J. Koutecky, Collect. Czech. Chem. Commun., 28, 1117 (1963).
135. R. Mayer, см. <sup>128</sup>, p. 219.
136. A. Lüttringhaus, Tetrahedron Lett., 19, 1209 (1962).
137. H. Eicke, F. Boberg, J. Knoop, Z. Naturforsch., 23b, 413 (1968).
138. F. Boberg, Lieb. Ann., 693, 212 (1966).
139. E. Klingsberg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2934 (1961).
140. P. Mayo, Tetrahedron Lett., 1973, 1561.
141. C. Pedersen, V. Parker, Там же, 1972, 767.
142. C. Pedersen, V. Parker, Там же, 1972, 777.
143. J. Fabian, R. Mayer, Chem. Ind., 1966, 1262.
144. Т. В. Лапина, М. Г. Воронков, Тезисы докл. XII научн. сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, Рига, 1971, стр. 222.
145. Y. Mollier, F. Terrier, N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France, 1964, 1778.
146. R. Pinel, Y. Mollier, Там же, 1972, 1385.
147. R. Brown, I. Rae, S. Sternhell, Australian J. Chem., 18, 1211 (1965).
148. A. Dorange, F. Tonnard, F. Venien, C. r., 276C, 1057 (1973).
149. C. Pedersen, J. Moller, Acta Chem. Scand., 26, 250 (1972).
150. C. Pedersen, N. Huaman, R. Pinel, J. Moller, Там же, 26, 1305 (1972).
151. F. Boberg, W. Gentzkow, Lieb. Ann., 766, 1 (1972).
152. F. Challenger, E. Mason, E. Holdsworth, R. Emmott, J. Chem. Soc., 1953, 292.
153. P. Landis, L. Hamilton, J. Org. Chem., 25, 1742 (1960).
154. K. Brack, Бельг. пат. 586027 (1959), цит. по <sup>80</sup>.
155. H. Quiniou, N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France, 1963, 1167.
156. F. Boberg, Angew. Chem., 73, 579 (1961).
157. F. Boberg, Lieb. Ann., 678, 66 (1964).
158. M. Paulmier, Bull. Soc. chim. France, 1963, 954.
159. E. Klingsberg, J. Org. Chem., 28, 529 (1963).
160. G. Cailland, Y. Mollier, Bull. Soc. chim. France, 1970, 2018.
161. J. Faust, J. Fabian, Z. Naturforsch., 24b, 577 (1969).
162. C. Bouillon, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1968, 4560.
163. G. Reynolds, Пат. ФРГ 1807360 (1969); C. A., 71, 81334 (1969).
164. H. Eicke, J. Knoop, Z. Naturforsch., 23b, 163 (1968).
165. J. Poite, A. Perichaut, J. Roggero, C. r., 270C, 1677 (1970).
166. A. Perichaut, J. Poite, G. Mille, J. Roggero, Bull. Soc. chim. France, 1972, 3830.
167. D. Anderson, Пат. США 3364232 (1968); C. A., 68, 60776 (1968).
168. D. Anderson, Пат. США 3376225 (1968); C. A., 68, 106655 (1968).
169. S. Agripat, Франц. пат. 1528170 (1968); C. A., 71, 61428 (1969).
170. F. Blazy, J. Bonastre, Bull. Soc. chim. France, 1968, 4247.
171. M. Lenot, J. Vialle, Там же, 1964, 1173.
172. H. Davy, M. Demuyne, D. Paquer, A. Rouessac, J. Vialle, Там же, 1966, 1150.
173. D. Easton, D. Leaver, Chem. Commun., 1965, 585.
174. D. Easton, D. Leaver, T. Rawlings, J. Chem. Soc., Perkin I, 1972, 41.
175. H. Behringer, R. Wiedenmann, Tetrahedron Lett., 1965, 3705.
176. J. Buchshribel, D. McKinnon, M. Ahmed, Canad. J. Chem., 47, 2039 (1969).
177. H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg, R. Wiedenmann, Chem. Ber., 101, 1428 (1968).
178. C. Portail, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1966, 3187.
179. D. McKinnon, J. Buchshribel, Canad. J. Chem., 49, 3299 (1971).
180. H. Davy, M. Demuyne, D. Paquer, Bull. Soc. chim. France, 1968, 2057.
181. R. Okazaki, F. Ishii, K. Ozawa, N. Inamoto, Chem. Lett., 1972, 9.

182. A. Rouessac, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1968, 2054.
183. G. Hervieu, P. Rioult, J. Vialle, Там же, 1971, 4375.
184. G. Hervieu, P. Rioult, J. Vialle, Там же, 1971, 4380.
185. J. Vialle, Там же, 1966, 2707.
186. Y. Poirier, N. Lozac'h, Там же 1967, 2090.
187. D. Barillier, C. Gy, P. Rioult, J. Vialle, Там же, Pt 2, 1973, 277.
188. S. Tamagaki, S. Oae, Tetrahedron Lett., 1972, 1159.
189. J. Montagne, B. Cross, Англ. пат. 1104893 (1968); С. А., 69, 59218 (1968).
190. Франц. пат. 1, 504, 150 (1967); С. А., 70, 47426 (1969).
191. G. Kresze, A. Horn, Chem. Ber., 100, 1655 (1967).
192. J. Adelfang, J. Org. Chem., 31, 2389 (1966).
193. F. Boberg, R. Wiedermann, Lieb. Ann., 734, 164 (1970).
194. F. Boberg, Angew. Chem., 76, 575 (1964).
195. J. Bader, Швейц. пат. 513898 (1971); РЖ Хим., 1972, 9Н570 (1972).
196. F. Boberg, Lieb. Ann., 681, 169 (1965).
197. F. Boberg, A. Marei, Там же 666, 88 (1963).
198. J. Faust, R. Mayer, Angew. Chem., 75, 573 (1963).
199. J. Bader, K. Gatzi, Пат. США 3636222 (1972); РЖ Хим., 1972, 21Н448.
200. M. Portail, J. Vaille, Bull. Soc. chim. France, 1964, 451.
201. F. Boberg, Lieb. Ann., 681, 178 (1965).
202. C. Trebaul, Bull. Soc. chim. France, 1972, 1840.
203. J. Faust, R. Mayer, Z. Chem., 7, 275 (1967).
204. E. Smutny, W. Turner, E. Morgan, R. Robinson, Tetrahedron, 23, 3785 (1967).
205. G. Barnikow, Chem. Ber., 100, 1389 (1967).
206. Y. Poirier, Bull. Soc. chim. France, 1968, 1203.
207. F. Boberg, Lieb. Ann., 679, 118 (1964).
208. F. Boberg, H. Niemann, K. Kirchhoff, Там же, 728, 32 (1969).
209. F. Boberg, H. Niemann, J. Jovanovic, Там же, 717, 154 (1968).
210. F. Boberg, Lieb. Ann., 683, 132 (1965).
211. J. Bader, Helv. Chim. Acta, 51, 1421 (1968).
212. R. Brown, I. Rae, Australian J. Chem., 18, 1071 (1965).
213. R. Brown, I. Rae, S. Sternell, Там же, 18, 61 (1965).
214. F. Boberg, R. Schardt, Lieb. Ann., 728, 44 (1969).
215. F. Boberg, R. Schardt, Там же, 734, 173 (1970).
216. F. Boberg, W. Gentzkow, Там же, 1973, 247.
217. J. Maignan, J. Vialle, Bull. Soc. chim. France, 1973, 1973.
218. D. Anderson, Пат. США 3427246 (1969); С. А., 70, 79768 (1969).
219. М. Г. Воронков, Т. В. Лапина, А. С. Саратиков, М. И. Соловьева, Л. И. Дубро, Химико-фармацевтич. ж., 1967, 18.
220. F. Koss, W. Lamprecht, Europ. J. Pharmacol., 4, 215 (1968); С. А., 69, 104911 (1968).
221. B. Dartigues, C. Trebaul, A. Bebaud, C. Peyraud, C. r. Soc. Biol., 163, 1947 (1969); С. А., 72, 130832 (1970).
222. M. Makram, S. Sidky, Agr. Res. Rev. (Cairo), 46, 123 (1968); С. А., 71, 69574 (1969).
223. J. Bader, K. Gaetzi, Герм. пат. 1928889 (1969); С. А., 72, 79006 (1970).
224. L. Amoretti, F. Mossini, V. Plazzi, Farmaco, Ed. Sci., 2, 23, 583; (1968); С. А., 69, 86865 (1968).
225. J. Bader, G. Karl, Пат. ФРГ. 1278701 (1968); С. А., 70, 115147 (1969).
226. S. Agripat, Англ. пат. 1136793 (1968); С. А., 70, 105438 (1969).
227. J. Bader, G. Karl, Швейц. пат. 447207 (1968); С. А., 69, 59216 (1968).
228. J. Brown, Англ. пат. 1183645 (1970); С. А., 72, 111447 (1970).
229. J. Brown, Англ. пат. 1188858 (1970); С. А., 72, 3942 (1970).
230. Т. А. Бурцева, И. Э. Виноградова, А. Ф. Платэ, Т. А. Данилова, Химия и технология топлив и масел, 1965, 34.
231. Англ. пат. 1117500 (1968); С. А., 69, 45108 (1968).
232. А. И. Бусев, В. В. Евсиков, Ф. А. Хромова, Вестн. МГУ, Химия, 1969, 99.
233. А. И. Бусев, В. В. Евсиков, Там же, 1972, 81.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва