

УДК 547.738 \cong 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-дитиоланов, преимущества и недостатки каждого из них. Приведены сведения о геометрии 1,2-дитиоланового кольца. Рассмотрены полярография, фотолиз и спектры 1,2-дитиоланов, приведены результаты изучения полимеризации, восстановления, окисления, хлороза и удаления одного из атомов серы. Представлены данные о биологическом значении и применении 1,2-дитиоланов.

Большая часть обзора посвящена химии 5-членных ненасыщенных циклических дисульфидов — 1,2-дитиолен-3-тионов, -3-онов, -3-имиинов 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-дитиоленов.

Библиография — 233 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

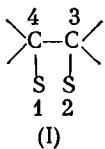
I. Введение	1269
II. 1,2-Дитиетаны и 1,2-дитиетены	1269
III. 1,2-Дитиоланы	1271
IV. 1,2-Дитиолены	1283

I. ВВЕДЕНИЕ

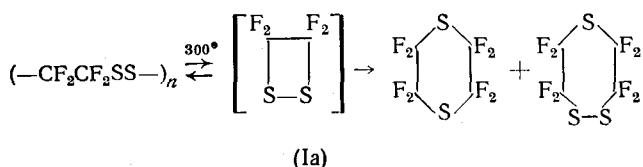
Химия 4- и 5-членных циклических насыщенных и ненасыщенных дисульфидов является новой областью, широко развивающейся в последние 10 лет. Насыщенные и непредельные пятичленные дисульфиды (1,2-дитиоланы и 1,2-дитиолены) являются фрагментами некоторых антибиотиков (глиотоксин, тиолутин, голомицин) и физиологически активных природных веществ (α -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):

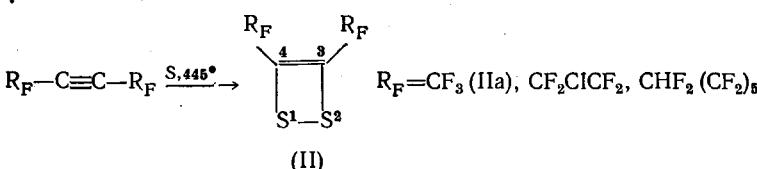


до сих пор не получены. Известно лишь, что пиролиз перфторэтиденди-сульфидного полимера при уменьшенном давлении дает дитиан и тритиепан. При этом на основании масс-спектров предполагается промежуточное образование тетрафтор-1,2-дитиетана (Ia), который при низкой температуре вновь превращается в исходный полимер¹:

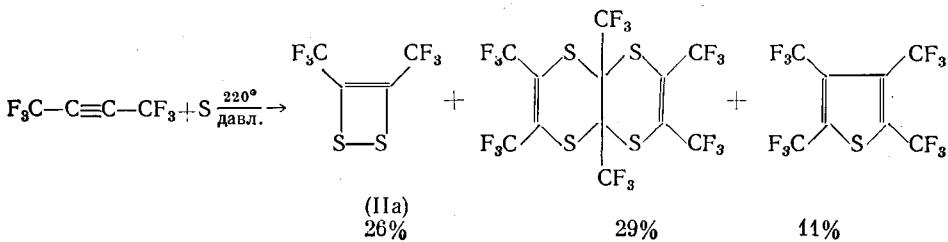


Неустойчивость почти планарного 1,2-дитиетанового кольца (I) объясняется сильным отталкиванием p, π -электронов соседних атомов серы¹. Однако ненасыщенные четырехчленные дисульфины 1,2-дитиетены (II) стабильнее насыщенных аналогов (I) из-за наличия в кольце «ароматического» секстета электронов².

Перфторзамещенные 1,2-дитиетены (II) были впервые получены Креспаном³ взаимодействием серы с полифторированными ацетиленами^{3, 4}:

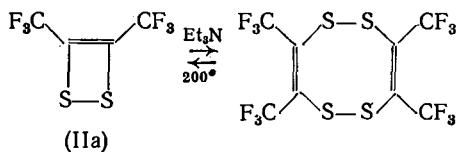


bis-(Трифторметил)-1,2-дитиетен (IIa) получен этим способом с выходом 80%³; при более низкой температуре выход (IIa) не превышает 26% из-за образования побочных продуктов конденсации⁴:

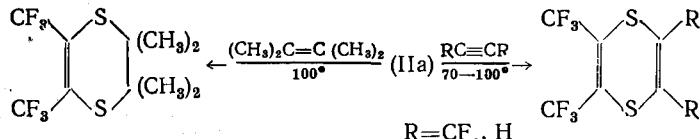


Однако получить 1,2-дитиетены (II) из ацетилена и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты не удается⁴. Первое сообщение о получении бензо-1,2-дитиетена⁵ оказалось ошибочным⁴.

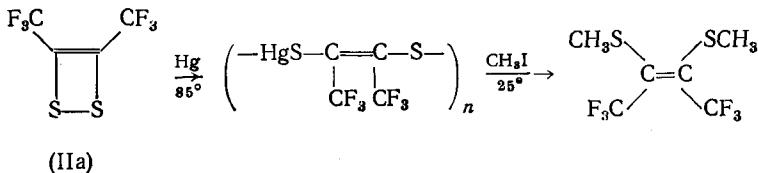
Характерным для 1,2-дитиетанового кольца является УФ-поглощение в двух областях: при 231–243 nm и 334–340 nm⁴. Химические свойства 1,2-дитиетенов определяются лабильной S—S-связью. Так, (IIa) медленно димеризуется при 25°, быстро в присутствии слабоосновных катализаторов (Et_3N , $EtOH$). Нагревание димера до 200° снова приводит к (IIa)^{5, 4}.



Соединение (IIa) легко вступает в реакции циклоприсоединения по связи S—S с олефинами и ацетиленами^{3, 4, 6}:

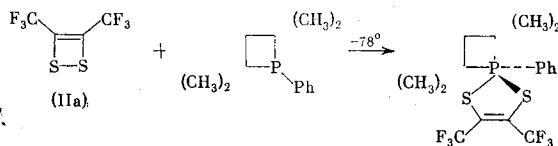


Присутствие электронодонорных заместителей в непредельных углеводородах облегчает циклоприсоединение⁶. Действием ртути (IIa) легко превращается в полимер, который с CH_3I образует 1,2-бис-(трифторметил)-1,2-бис(метилтио)этилен⁶:

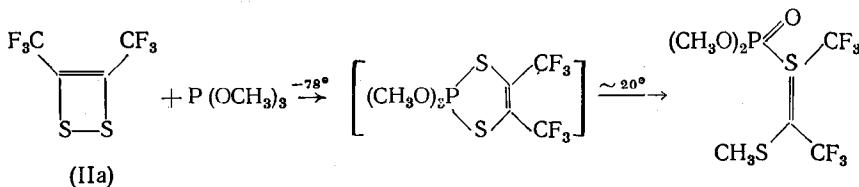


(IIa)

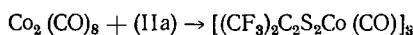
Реакцией (IIa) с фосфинами и фосфитами получены серусодержащие фосфораны⁷:



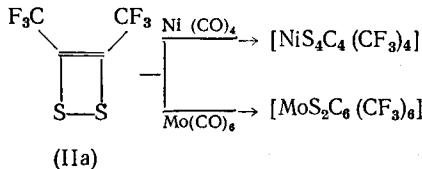
Аналогично реагируют метилпирокатехинфосфит, метилэтилфосфит и триметилфосфит. В двух последних случаях аддукты неустойчивы и уже при 20° претерпевают перегруппировку Арбузова⁷:



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 комплекс⁸:



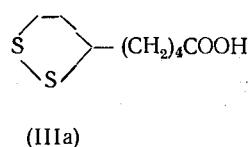
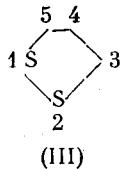
Карбонилы Ni, Mo, Cr и W образуют с (IIa) металлические комплексы, не содержащие окиси углерода⁹:



III. 1,2-ДИТИОЛАНЫ

Обзор литературы по 1,2-дитиоланам (III) приводится ниже в основном после 1963 г.; более ранние исследования обобщены в монографии¹⁰. Исследования по α -липоевой (тиоктовой) кислоте (IIIa) благодаря ее огромной биологической роли выделились в самостоятельную

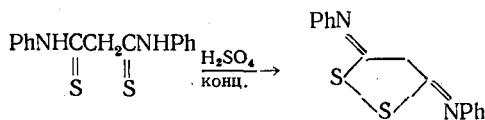
область и здесь подробно не рассматриваются (см. ¹⁰)



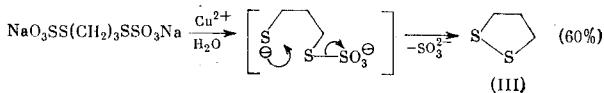
1. Методы получения

a) Окисление 1,3-димеркаптанов

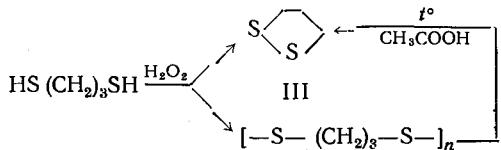
Наиболее общим способом получения 1,2-дитиоланов является внутримолекулярное окисление 1,3-димеркаптанов (см. табл. 1)¹⁰⁻²³). Так, впервые замещенный 1,2-дитиолан был получен Райссертом в 1906 г. окислением дианилида дитионмалоновой кислоты¹⁰:



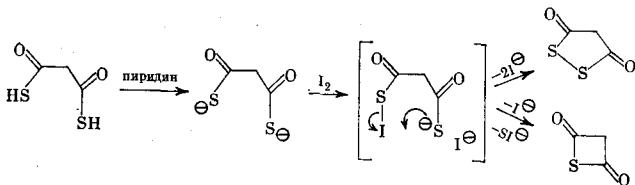
Первые попытки синтеза незамещенного (III) обычно приводили к полимерным или димерным твердым соединениям, и только в 1950 г. Аффлек получил (III) (в бензольном растворе) взаимодействием 1,3-пропилендитиосульфата с дихлоридом меди¹¹.



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



При окислении 1,3-димеркаптанов (или 1,3-бис-тиоловых кислот) иодом в 1,2-дитиоланы постулировалось промежуточное образование моносульфиениода, например¹⁷:



Последний или превращался в циклический дисульфид, или с элиминированием иона SI^- циклизовался в 4-членный сульфид¹⁷.

Различные производные 1,2-дитиолана (III) с высокими выходами образуются из соответствующих дитиолатов свинца и серы²⁴:

ТАБЛИЦА 1

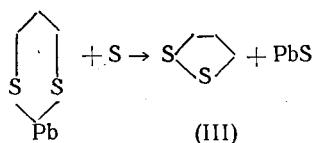
1,2-Дитиоланы, полученные окислением 1,3-димеркаптанов

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

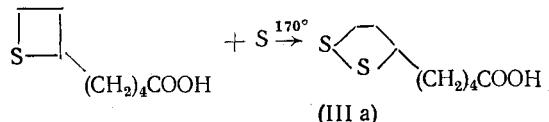
* Выход определен по концентрации в растворе (УФ-спектрометрически).

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

*** Выход сырого продукта.



Заслуживает внимания синтез α -липоевой кислоты (IIIa) и ее метиолового эфира введением второго атома серы в соответствующие производные тиетана²⁵:



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

Меньше применяется из-за более низких выходов метод получения 1,2-дитиоланов (III) циклизацией 1,3-дигалогенидов (или арилсульфоновых эфиров 1,3-гликолов) полисульфидами щелочных металлов (см. табл. 2)²⁶⁻²⁸.

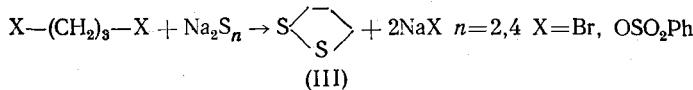
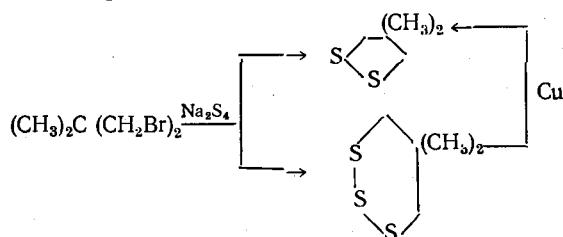


ТАБЛИЦА 2

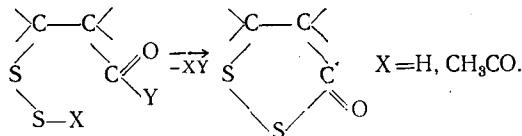
1,2-Дитиолан (III)	Исходное соединение	Реагент	Выход, %	Ссылка на литературу
Незамещенный	$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	Na_2S_2	9	
$4-(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_2$	K_2S_2	55	10
$3,5-(\text{COOH})_2$	$\text{CH}_2[\text{CH}(\text{Br})\text{COONa}]_2$	Na_2S_2	22	
То же	$\text{CH}_2[\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}]_2$	Na_2S_2	11	26
$4-(\text{CH}_2)_5$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Ph} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Ph} \end{array}$	Na_2S_4	47	27
$4-(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_2$	Na_2S_4	94	
$3-(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{Cl})(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$	Na_2S_2	57	10
$3,3,5,5-(\text{CH}_3)_4-4-(=\text{O})$	$\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$	Na_2S_2	83	10
		Na_2S_2	35	28

При этом Na_2S_4 дает более высокие выходы (III), чем Na_2S_2 . Если при использовании Na_2S_2 побочно образуются тиетаны¹⁰, то с Na_2S_4 — циклические трисульфиды, которые переводятся в дисульфиды (III) кипячением с медным порошком²⁷:

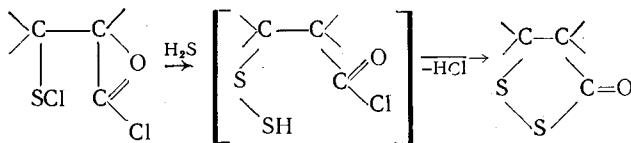


в) Внутримолекулярная циклизация β -моногидродитиокарбоновых кислот

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



Необходимые для циклизации дисульфиды легко образуются и используются без выделения их в чистом виде действием H_2S на β -(хлорсульфенил) карбоновые кислоты. Циклизация происходит иногда самопроизвольно²⁹, иногда в присутствии органических оснований³⁰:

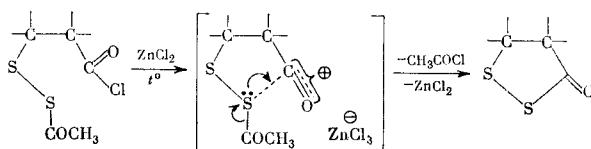


Особенно легко 1,2-дитиолан-3-оны образуются внутримолекулярным переацилированием хлорангидридов β -(ацетилдитио)карбоновых кислот (см. табл. 3). Реакция катализируется добавлением хлорида цинка;

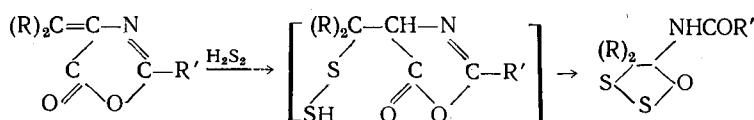
ТАБЛИЦА 3
Циклизация β -(ацетилдитио)карбонилхлоридов $ZnCl_2^{32}$

1,2-Дитиолан-3-он	Незамещенный	5- C_6H_5 -	4- CH_3 -	5- CH_3 -	4-Cl-	4-Cl-4- CH_3
Выход, %	50	70	67	71	89	86

ака; ацетилхлорид удаляют из зоны реакции^{31, 32}:



Известен пример внутримолекулярного переацилирования 4-(гидродитиометилен)оксазолона³³:



2. Физические свойства

Кристаллографические исследования структуры 1,2-дитиолан-4-карбоновой кислоты¹⁰ 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 дисульфидах³⁴, что приводит к отталкиванию неподеленных *p*-электронов атомов серы и неустойчивости 1,2-дитиоланового кольца³⁵. Уменьшен также и угол при атоме серы (92° вместо 107° в линейных дисульфидах)³⁶, поэтому связь S—S в 1,2-дитиоланах длиннее, чем в открытоцепных дисульфидах (2,1 вместо 2,044 Å)¹⁰.

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

ТАБЛИЦА 4

1,2-Дитиолан	Напряжение, ккал/моль	Метод определения	Ссылка на литературу
	14–18 27 6,5 4*	расчет деформации углов связей по сдвигу λ_{max} в УФ-спектре из кинетических измерений равновесия между BzSH и (III) калориметрически из значения ΔH реакции **	37 10,38 10,38 10,38
	3,5	калориметрически из значения ΔH реакции ***	10,33
	11 16–30	анализ структуры (из кристаллографических данных) конформационный анализ	10,38 10,38

* Определенное таким же методом напряжение в 1,2-дитиане составило 0,5 ккал/моль³⁸.

** $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH} \xrightarrow{\text{I}_2} (\text{III})$.

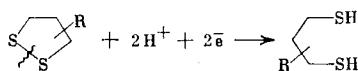
*** $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H} \rightarrow (\text{IIIa})$.

дятся. Заниженные значения, полученные химическими методами, могут быть вызваны как присутствием полимера в образцах 1,2-дитиоланов, так и проведением сравнительных реакций в растворе, а не в паровой фазе^{10, 37, 38}.

В соответствии с отрицательным индуктивным эффектом группы S—S измеренные дипольные моменты и кислотность 1,2-дитиолан-4-карбоновых кислот больше, чем циклопентан-карбоновых кислот³⁹:

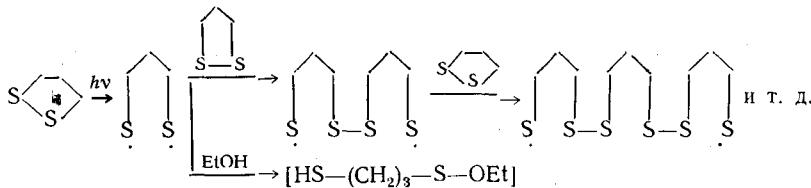
	μ (D)	$p K_a$
	1,70	4,93
	3,15	3,82

1,2-Дитиоланы полярографически восстанавливаются (чаще всего при $\text{pH} \sim 2,2$) по двухэлектронному механизму до бис-(тиолов), через промежуточные ртутные комплексы^{10, 40, 41}:

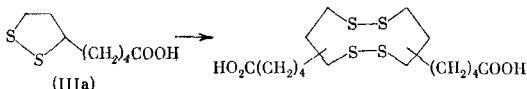


Потенциал полуволны $E_{\frac{1}{2}}$ для 1,2-дитиоланов больше, чем для линейных и более макроциклических дисульфидов^{40, 41}.

При фотолизе 1,2-дитиоланы легко полимеризуются⁴². Если фотолиз проводят в спирте, наблюдается реакция с растворителем³⁵:



Облучение водного раствора α -липоевой кислоты (IIIa) ведет к быстрой димеризации⁴³:



Изучены УФ-спектры 1,2-дитиоланов ($\lambda_{\text{max}} \sim 310-350 \text{ m}\mu$)³⁶. В отличие от циклических дисульфидов линейные полимерные дисульфиды поглощают при 230—250 $\text{m}\mu$ ²². Исключение составляют 1,2-дитиолан-карбоновые кислоты, которые поглощают в УФ-диапазоне при 250—280 $\text{m}\mu$, а при 330 $\text{m}\mu$ для них имеется лишь слабое поглощение¹⁰. Для 1,2-дитиолан-3-онов характерно карбонильное поглощение в ИК-спектре (при 1710—1720 cm^{-1})³².

3. Химические свойства

a) Полимеризация

Наиболее характерным свойством 1,2-дитиоланов является легкость полимеризации в линейные дисульфиды, особенно при нагревании или в отсутствие растворителя, энергия активации полимеризации очень низка (8,6 ккал/моль)³⁶. К полимеризации склонны также все одно-

ТАБЛИЦА 5

Восстановление 1,2-дитиоланов

Исходный 1,2-дитиолан	1,3-Димеркаптан	Реагент	Выход, %
5 4 S-S- 3	HS(CH ₂) ₃ SH	Zn, HCl	100
-4-COOH	(HSCH ₂) ₂ CHCOOH	Zn, NH ₄ OH	—
-3,5-(COOH) ₂	HO ₂ C(CH ₂ SH)CH ₂ CH(CH ₂ SH)CO ₂ H	Zn, HCl	90
-4-(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ C(CH ₂ SH) ₂	Na, NH ₃	94
-4-(CH ₂ OH) ₂	(HOCH ₂) ₂ C(CH ₂ SH) ₂	Na, NH ₃ H ₂ , CO ₂ S _x	87,5 71

замещенные 1,2-дитиоланы: 4-амино-²², 3-карбокси-^{44, 45} и -карбометокси-⁴¹, 3-он³², 4-он²⁴, -оксиметил-⁴⁶ и некоторые дизамещенные: 3,3-диметил³⁷ и 4-метил-3-валериановая кислота²³. 3,3,5,5-Тетраметил-1,2-дитиолан полимеризуется только в присутствии катализаторов (H⁺, RS⁺, OH⁻, AlCl₃)³⁷. При добавлении водного раствора основания соединение

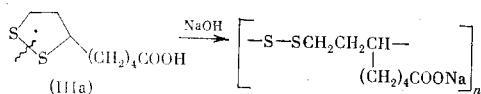
ТАБЛИЦА 6

Продукты окисления 1,2-дитиоланов

1-Оксид	Окислитель (температура)	Выход, %	Ссылка на литературу
	H ₂ O ₂ (75°)	76	11
	NaIO ₄ H ₂ O ₂ (5°)	— 72*	43 15
	H ₂ O ₂ (t°)	77	39
	H ₂ O ₂ или (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	—	19
	H ₂ O ₂ (t)	76	39
	NaIO ₄	86	45
1,1-Диоксид	Окислитель (температура)	Выход, %	Ссылка на литературу
	H ₂ O ₂ , вольфр. к-та (25°)	33	12
	H ₂ O ₂ (75°)	16	16
	H ₂ O ₂ (20°)	35	48
	m-Cl-C ₆ H ₄ -CO ₃ H	Хороший	49

* Смесь анти- и син-сульфоксидов (в соотношении 77:23)⁴⁶.

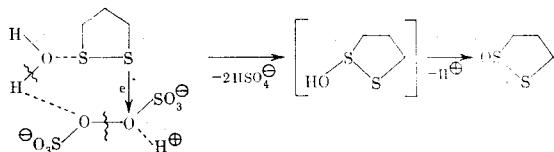
(IIIa) также образует полимер⁴⁷.



б) Восстановление и окисление

В присутствии Zn/HCl²¹, Zn/NH₄OH, Na/NH₃, NaBH₄^{44, 45} 1,2-дитиоланы легко восстанавливаются по связи S—S до 1,3-димеркартанов

(см. табл. 5)¹⁰. Окисляются 1,2-дитиоланы легче линейных или циклических дисульфидов с большими кольцами⁴¹. В контролируемых условиях окисления можно получить циклические как тиолсульфинаты (1-оксиды), так и тиосультоны (1,1-диоксиды), см. табл. 6. Наиболее устойчивыми соединениями являются тиосультоны⁴¹. 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-дитиоланов (например, персульфатом) идет по механизму одноэлектронного переноса^{20, 36}:

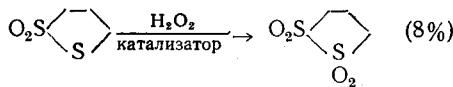


Первичными продуктами окисления 1,2-дитиоланов являются тиолсульфинаты, которые далее могут окисляться до 1,1-диоксидов (см. табл. 7)^{20, 49}.

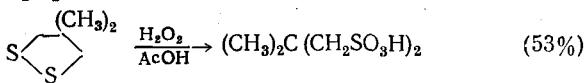
ТАБЛИЦА 7
Продукты окисления 1,2-дитиолан-1-оксидов

1,1-Диоксид	Реагент	Выход, %	Ссылка на литературу	1,1-Диоксид	Реагент	Выход, %	Ссылка на литературу
	H_2O_2 $(CH_2OH)_2$	20	11		$R-CO_3H$	—	49
	H_2O_2 , t°	54	39		H_2O_2	—	41

1,1-Диоксид 1,2-дитиолана способен окисляться далее H_2O_2 в присутствии вольфрамовой кислоты до стабильного 1,1,2,2-тетраоксида¹²:



Окисление 4,4-бис(оксиметил)-1,2-дитиолана H_2O_2 до 1,1,2,2-тетраоксида обычно сопровождается расщеплением до бис(сульфоновых) кислот¹⁰. Последние с лучшими выходами получаются из алкилзамещенных 1,2-дитиоланов при продолжительном действии избытком $KMnO_4$ ⁴¹ или H_2O_2 ¹⁰:



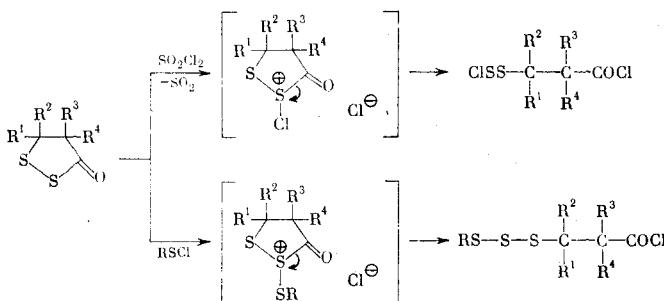
в) Реакции с электрофильными реагентами

Недавно было показано, что при хлоролизе 1,2-дитиолан-3-олов хлористым сульфурилом или сульфенхлоридами селективно раскрывается только $\text{CO}-\text{S}$ -связь (см. табл. 8)^{50, 51}.

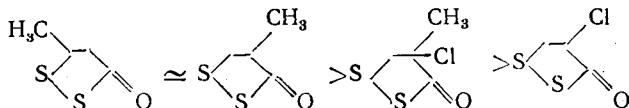
ТАБЛИЦА 8

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

Исходный 1,2-дитиолан-3-он	Реагент	Продукт расщепления	Выход, %
4-метил	SO_2Cl_2 PhSCl	$\text{CISSCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCl}$ $\text{PhS}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCl}$	70 60
5-метил	SO_2Cl_2 CH_3SCl PhSCl	$\text{CISSCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCl}$ $\text{CH}_3\text{S}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCl}$ $\text{PhS}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCl}$	78 76 75
4-хлор	SO_2Cl_2	$\text{CISSCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COCl}$	90
4-метил-4-хлор	SO_2Cl_2 CH_3SCl PhSCl	$\text{CISSCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{COCl}$ $\text{CH}_3\text{S}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{COCl}$ $\text{PhS}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{COCl}$	85 89 64



По легкости раскрытия $\text{CO}-\text{S}$ -связи 1,2-дитиолан-3-оны располагаются в следующий ряд ⁵⁰:



а) Удаление одного атома серы

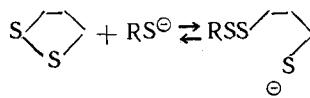
Новой реакцией 1,2-дитиоланов является удаление атома серы *трис-(диэтиламино)*^{-13, 52} или трифенилfosфином^{17, 53} с образованием четырехчленных гетероциклов: тиетанов, β -тиолактонов и тиетандионов-2,4 (см. табл. 9).

Реакция 1,2-дитиоланов с фосфинами имеет второй порядок и сопровождается инверсией (S_N2); промежуточно образуется внутренняя фосфониевая соль^{13, 52}:



б) Реакции с меркаптидами и неорганическими солями

Меркаптаны расщепляют 1,2-дитиоланы очень медленно; в присутствии слабых оснований (CH_3COO^- -ион) скорость реакции увеличивается^{10, 54}.



(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-дитиолан с NaCN не реагирует^{10, 37}.

ТАБЛИЦА 9

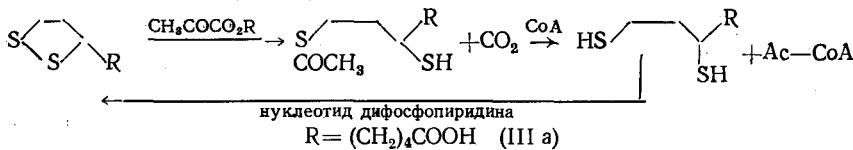
Тиетаны из 1,2-дитиоланов

Тиетан				
Реагент	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$, 20—80°	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$, 20—80°	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$, 20—80°	Ph_3P , 60°
Температура	82	64	87	86
Выход, %	13,52	13,52	13,52	17
Ссылка на литературу				
Тиетан				
Реагент	Ph_3P , 60°	Ph_3P , 60°	Ph_3P , 5—20°	Ph_3P , 5—20°
Температура	83	87	98	34
Выход, %	17	17	53	53
Ссылка на литературу				

Антибиотик глиотоксин (IIIб), содержащий 1,2-дитиолановое кольцо, при нагревании с K_2S расщепляется по S—S-связи³³. Известно, что замещенные 1,2-дитиоланы с сулемой и HgBr_2 образуют кристаллические аддукты, но природа их пока неясна^{10, 55, 56}.

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 фотосинтеза⁵⁷. Установлено, что в организме восстановительное расщепление (IIIа) дает бис-(тиол)⁵⁸:



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

ТАБЛИЦА 10
Получение 1,2-дитиоленов тионированием [тио]карбонилпроизводных

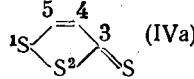
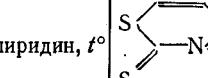
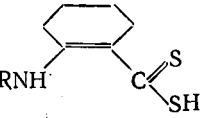
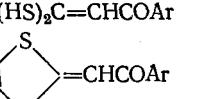
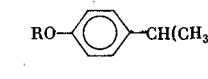
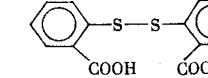
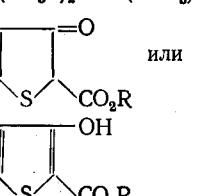
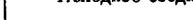
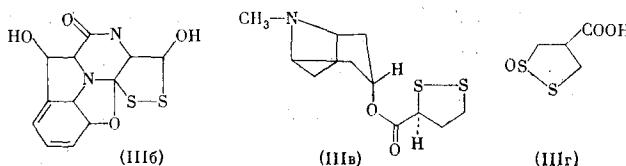
1,2-Дитиолен (IVa, б, г)	Реагент, условия реакции	Исходное соединение	Выход, %	Ссылка на литературу
	S, P ₂ S ₅ , 135°	R—CO—CH=C(SR') ₂ или (EtO) ₂ CHCH ₂ C(SEt) ₃	47	72
	P ₂ S ₅ , пиридин, t°		30	73
4,5-(Cl) ₂ -(IVb)	S, AlCl ₃	CCl ₂ =CCl—COCl	48	74
4-R-(IVa)	P ₂ S ₅ , кип. кси- лол	(CH ₃ S) ₂ CHCH(R)CO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

ТАБЛИЦА 10 (окончание)

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

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

ским и цитотоксическим действием³³. 4-Аминозамещенные 1,2-дитиоланы проявляют инсектицидную активность³⁹. 4-Диметиламино-1,2-дитиолан — нерейстоксин, выделенный из морских червей, оказывает селективное токсическое действие на вредных насекомых⁶⁰. По его синтезу ведутся интенсивные исследования^{22, 61–63}.

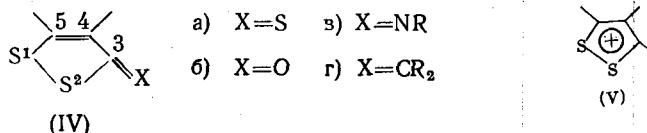


Выделенный из хинного дерева тропиновый эфир 1,2-дитиолан-3-карбоновой кислоты (IIIв) — бругин принадлежит к противоопухолевым алкалоидам^{64, 65}. Транс- и цис-4-окси-1,2-дитиолан-1-оксиды (брогиерол и изброгиерол)⁶⁶, 1,2-дитиолан-3-карбоновая кислота⁶⁷ и -4-карбоновая (аспарагусовая) кислота и ее сульфоксид (IIIг) также встречаются в растениях; они замедляют рост салата, риса, редиса и др.^{68, 69}.

Все функционально замещенные 1,2-дигиоланы являются потенциальными радиопротекторами¹⁶.

IV. 1,2-ДИТИОЛЕНЫ

Незамещенный 1,2-дитиолен и его 3-дизамещенные аналоги неизвестны. Ниже рассмотрены 1,2-дитиолен-3-тионы (тритионы) (IV a), -3-оны (IV b), -3-имины (IV c) и -3-илидены (IV d).



По химии 1,2-дитиолиевых солей (V) имеется ряд обзоров^{10, 69, 70}, поэтому здесь они подробно не рассматриваются. Литература по 1,2-дитиоленам (IV) до 1963 г. рассмотрена в монографии Бреслоу¹⁰.

1. Методы получения

a) Осернение различных типов органических соединений (серой P_2S_5 , CS_2)

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

ТАБЛИЦА 11

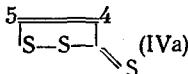
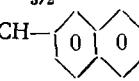
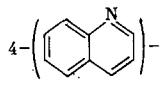
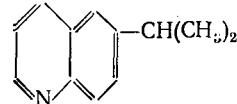
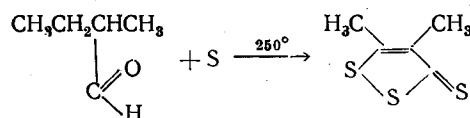
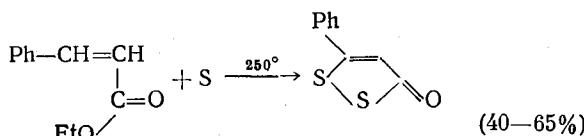
Тритион	Реагент, условия реакции	Исходное соединение	Выход, %	Ссылка на литературу
	S, 550°, N ₂	CH ₃ —CH=CH ₂	56	91, 92
4-CH ₃ -	S(SO ₂), 195°	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	39—42	10
4-Cl-		CH ₃ —C(Cl)=CH—Cl	44	93
4-F-	S, 500°, N ₂	CH ₃ —C(F)=CH ₂	46	93
4-CF ₃ -		CH ₃ —C(CF ₃)=CH ₂	46	93
4-CN-		CH ₃ =C(CH ₃)—CN	19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

ТАБЛИЦА III (окончание)

 4,5-(CH ₂) ₄ -	S, 430°	 Ph-CH ₃	—	98
 4,5-(CH=CH) ₂ -	S, 400°	0,05	98	
 i-Pr-C ₆ H ₄ -i-Pr	S, 400—500°	—	91	
 S, 320°, N ₂	S, 320°, N ₂	85	—	99
 S, t°	S, t°	49—36	—	100
 4,5-[N(R)-C(CH ₃) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ -	4,5-[N(R)-C(CH ₃) ₂] ₂ -C ₆ H ₄ -	—	—	—

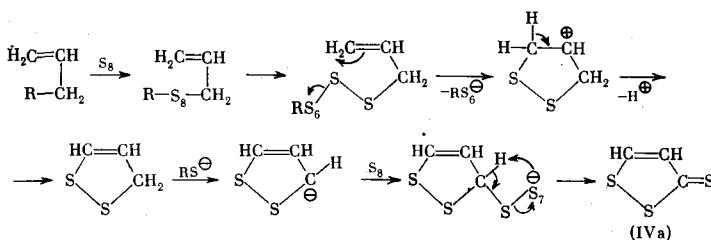


Если для этилциннамата аналогичная реакция дает 5-фенил-1,2-дитиолен-3-он⁷¹



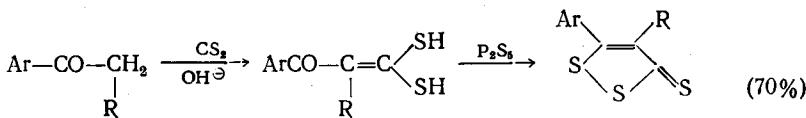
то из α -метил- или α -этил-циннаматов образуются 4-карбалкокси-тритионы или тиофены¹⁰. Тионирование серой и (или) P_2S_5 карбонильных (или тиокарбонильных) производных до сих пор остается наиболее общим способом получения 1,2-дитиолен-3-тионов (IVa), -3-онов (IVб) и -3-илиденов (IVг) (см. табл. 10)⁷²⁻⁹⁰. Выходы тритионов в реакциях углеводородов и галогенуглеводородов с серой (см. табл. 11)⁹¹⁻¹⁰⁰ улучшаются в присутствии основных катализаторов (дифенилгуанидин, меркурацетамид)⁹⁵.

Механизм образования тритионов (IVa) из олефинов¹⁰¹ таков:



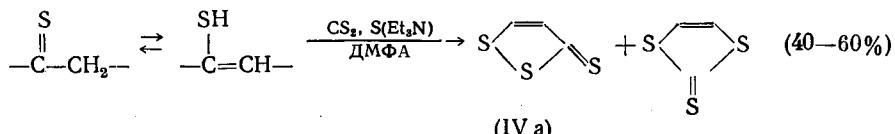
Использование P_2S_5 позволяет снизить температуру этой реакции с 500 до 200°^{91, 92, 101}.

При осернении насыщенных и непредельных углеводородов часто образуется трудноразделимая смесь продуктов — меркаптаны, дисульфины, 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 P_2S_5 продуктов конденсации арилкетонов с CS_2 (см. табл. 10)^{10, 101}



Из азотсодержащих углеводородов — кетиминов, енаминов, нитрилов — действием серы и сероуглерода в диметилформамиде также получаются тритионы, наряду с изотиазолинами (табл. 12)^{76, 102-106}.

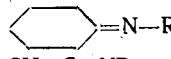
С алифатическими тиокетонами (ентиолами) CS_2 и S дают смесь изомерных 1,2-дитиолен-3-тионов (IVa) и 1,3-дитиолен-2-тионов¹⁰⁷.



(IVa)

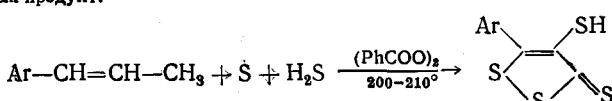
Осернение пропенилбензола в атмосфере H_2S дает 4-меркапто — тритионы¹⁰

ТАБЛИЦА 12
Осернение N-содержащих соединений смесью $\text{CS}_2 + \text{S}$ (в ДМФА при 20°)

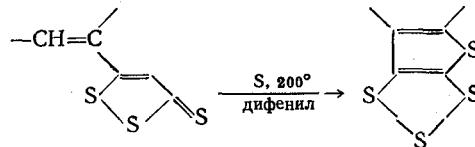
Тритион	Исходное соединение	Выход, %	Ссылка на литературу
4-C ₆ H ₅ -	Et—CH=CHNR ₂	50	102
4-C ₆ H ₅ -	PhCH=CH—NR ₂	30	102
5-C ₆ H ₅ -	CH ₂ =C(Ph)NR ₂	30	102
4-OCH ₃ -5-NH ₂	NC—CH ₂ —CO ₂ CH ₃ *	38	103
4,5-(NH ₂) ₂ -	NC—CH ₂ CONH ₂ *	27	103
4-CN-5-NH ₂	CH ₂ (CN) ₂	70	104
4,5-(—CH ₂) ₃ -	NBu ₂ 	60	105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

* Реакция с CS_2 в присутствии CH_3ONa .

** Z — побочный продукт.



В присутствии основных катализаторов б-алкенил-тритионы реагируют с серой, образуя бициклические тиенотритионы ^{108, 109}:



б) Циклизация производных β -(ацетилдитио)карбоновых кислот

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

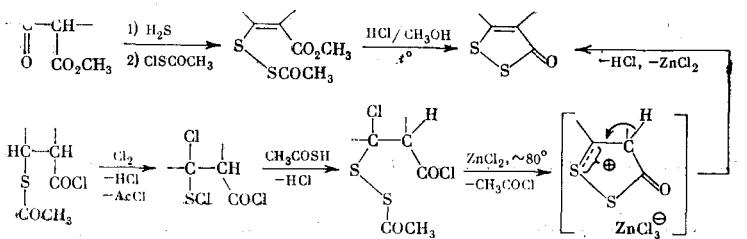
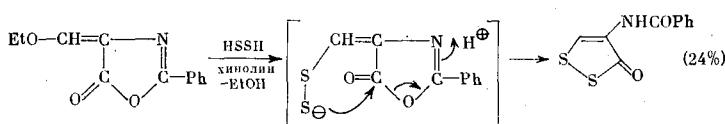


ТАБЛИЦА 13

Циклизация производных β -(ацетилдитио)карбоновых кислот действием HCl/CH_3OH^{110} или $ZnCl_2^{92}$

1,2 Дитиолен-3-он	Исходные $CH_3COS-SR$ R	Выход, %	Ссылка на литературу
	$CHClCH_2COCl$	87	32
4-CH ₃ -	$CHClCH_2(CH_3)COCl$	92	32
5-CH ₃ -	$CCl(CH_3)CH_2COCl$	90	32
То же	$C(CH_3)=CHCO_2C_2H_5$	20	110*
4-Cl-	$CHClCHClCOCl$	68	32
4,5-(CH ₃) ₂ -	$C(CH_3)=C(CH_3)CO_2C_2H_5$	17	110*
5-C ₆ H ₅ -	$C(Ph)=CHCO_2C_2H_5$	80	110*
5-(n-C ₆ H ₅)-	$C(n\text{-}CH_3C_6H_4)=CHCO_2C_2H_5$	76	110*
5-(n-Cl-C ₆ H ₄)-	$C(n\text{-}Cl\text{---}C_6H_4)=CHCO_2C_2H_5$	81	110*
4,5-(CH ₂) ₃ -		9	110*
4,5-(CH ₂) ₄ -		30	110*
4,5-(CH=CH) ₂ -		95	110*
		88	110*
		76	110*

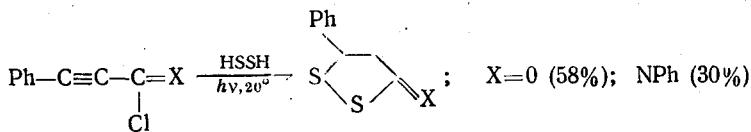
4-Ациламино-1,2-дитиолен-3-оны получаются реакцией 4-этоксиметилен-оксазолона с H_2S и серой, в присутствии хинолина¹¹¹:



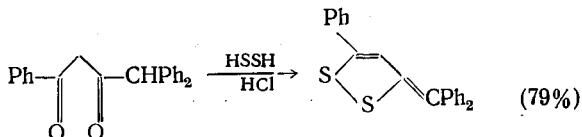
в) Другие способы получения

Конденсация дисульфана с производными фенилпропиоловой кислоты при УФ-облучении дает 5-фенил-1,2-дитиолены; но с алифатически-

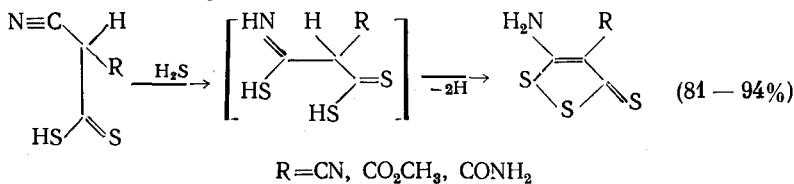
ми аналогами реакция не удается¹⁰:



Реакция дисульфана с арилзамещенными 1,3-дикетонами приводит к 1,2-дитиолиденам¹¹²:

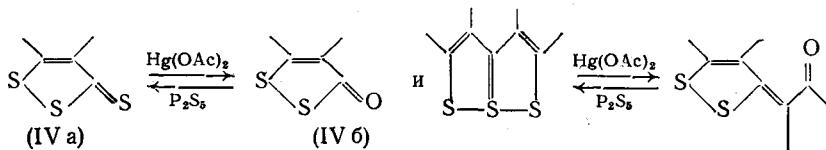


5-Амино-тритоны образуются из α -циан-дитиокарбоновых кислот при действии H_2S и бромной воды¹¹³:

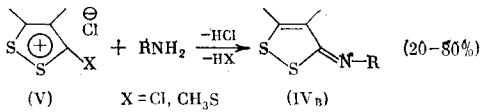


г) Взаимопревращения 1,2-дитиоленовых соединений

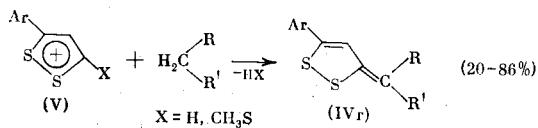
Часто сами 1,2-дитиолены являются исходными для получения других соединений этого типа. Так, 1,2-дитиолен-3-тионы (IVa) легко превращаются в -3-оны (IVб) действием ацетата ртути^{72, 114} или хлорангидридов гидроксамовых кислот¹¹⁵, а (IVб) действием P_2S_5 вновь превращаются в (IVa). Аналогично взаимопрекращаются дитиолиденкетоны и тиотиофены¹¹⁶:



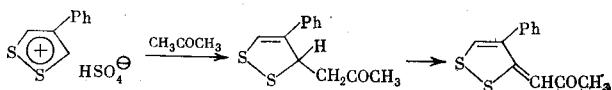
1,2-Дитиолен-3-имины (IVв) получают реакцией 3-хлор- или -метилтио-1,2-дитиолиевых солей (V) с аминами¹¹⁷⁻¹²⁰ или N,N -дихлорбензимидами¹²¹. Выход (IVв) зависит от основности амина.



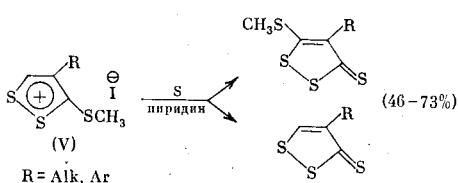
1,2-Дитиолидены (IVг) обычно получают конденсацией 1,2-дитиолиевых солей (V) с соединениями, содержащими активные метиленовые группы¹²²⁻¹²⁴:



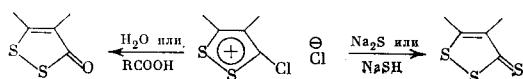
Однако реакция 4-фенил-1,2-дитиолиевой соли с ацетоном дает устойчивый 3-монозамещенный 1,2-дитиолен, который образует дитиолиден-кетон (IVг) только в присутствии хлоранила^{125, 126}:



С серой 1,2-дитиолиевые соли в мягких условиях образуют тритионы; в случае 3-метилтио-1,2-дитиолиевых солей (V) эта реакция дает смесь ожидаемого 5-метилтио-тритиона и тритиона, образованного деметилированием исходного (V)^{127–129, 159}:



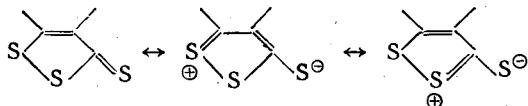
Более нуклеофильные основания переводят 3-хлор-1,2-дитиолиевые соли в тритионы, а менее нуклеофильные — в 1,2-дитиолен-3-оны^{76, 130}:



2. Физические свойства

1,2-Дитиолены имеют *цис*-планарную конфигурацию S—S-связи (двуугранный угол между плоскостями валентностей S-атомов 0°), энергетически, казалось бы, еще менее выгодную, чем в 1,2-дитиоланах (двуугранный угол 27°) и тем более в открытоцепных дисульфидах (90°). 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 *π*-электронов³⁴.

Структуры тритиона¹³¹ и 4-метил-тритиона¹³² установлены рентгенографически. Молекулы имеют плоское строение¹⁰, 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 S₈ и R₂S₂. Поэтому структура тритионов представляется гибридом следующих резонансных структур (в соотношении 5 : 4 : 1)¹³³:



Согласно расчетам методом МО ЛКАО, тритион и его 4- и 5-фенилзамещенные аналоги имеют низкий π-порядок связи S—S (0,07–0,08¹³³; 0,242³⁴) и высокий порядок π-связи C(4)—C(5) (~0,8)¹³⁴. В противоположность атомам C(3) и C(5) атом C(4) тритионов несет частичный

отрицательный заряд ($\sim -0,06$)^{133, 134}. Значительный отрицательный заряд экзоциклического атома серы ($\sim -0,28$) объясняют тенденцией тритиона к приобретению ароматической конфигурации выталкиванием «лишнего» π -электрона¹³³.

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

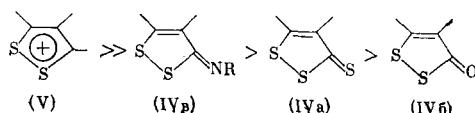
ТАБЛИЦА 14

Величины энергий 1,2-дитиоленов (в β -единицах)*

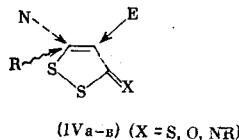
Номер	Система	<i>n</i>	<i>DE</i>	<i>W</i>	<i>DE/n</i>
(IVб)	1,2-Дитиолен-3-он	8	1,063	12,527	0,133
(IVв)	1,2-Дитиолен-3-имин	8	1,096	10,332	0,137
(IVа)	1,2-Дитиолен-3-тион	8	1,057	9,425	0,132
(V)	1,2-Дитиолий-ион	6	1,57 \pm 2,05	7,57 \pm 8,13	0,198 \pm 0,342

* *n* — число π -электронов; *W* — общая π -электронная энергия; *DE* — энергия делокализации.

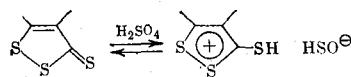
чениям *DE/n* 1,2-дитиолены располагаются в следующем порядке по убыванию ароматичности:



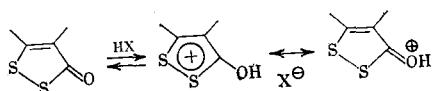
На основании данных молекулярных диаграмм для (IVa—b) предсказаны следующие центры электрофильной (*E*), нуклеофильной (*N*) и радикальной (*R*) реакционных способностей¹³⁴:



Вследствие высокой электронной плотности на тиокарбонильном атome серы (1,576¹³⁵, 1,433¹³⁴) тритионы проявляют основные свойства и легко растворяются в кислотах¹³⁵:

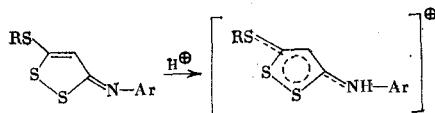


Протонирование менее основных 1,2-дитиолен-3-онов приводит к образованию оксониевой формы в большей степени, чем 1,2-дитиолиевой структуры (по данным ПМР)^{70, 136}:

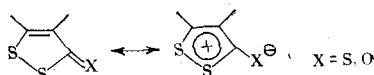


1,2-Дитиолен-3-имины — довольно сильные основания; для 3-арилими-

но-5-метилтио-1,2-дитиоленов pK_b 2,57 (для анилина 3,69)¹¹⁸:

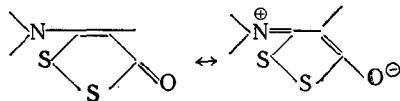


И тритионы, и 1,2-дитиолен-3-оны имеют значительные дипольные моменты, хотя для аналогично замещенных тритионов они выше потому, что для них большее значение имеет полярная предельная структура^{137, 138}:



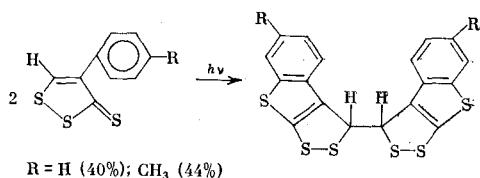
Так, измеренные дипольные моменты тритионов лежат в пределах 3,3—5,5 D, а для соответствующих 1,2-дитиолен-3-онов — 2,8—4,9 D. Измеренные значения «кажущейся» электропроводности также больше для первых ($\kappa=8,3 \cdot 10^{-15}$ — $5,2 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), чем для вторых ($2,6 \cdot 10^{-15}$ — $3 \cdot 10^{-14}$)¹³⁷. Вычисленный дипольный момент незамещенного тритиона равен 5,25 D¹³³. 4-Галоген- или 5-арил-1,2-дитиолены имеют более высокие дипольные моменты, чем соответствующие 5-галоген- или 4-арил-замещенные соединения¹³⁸.

Чрезвычайно высокие дипольные моменты (4,74—6,73 D) имеют 1,2-дитиолен-3-оны с третичной аминогруппой в 5-положении^{137, 138}:

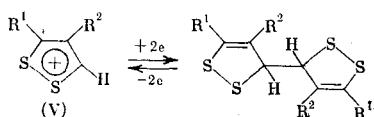


Удивительно высокие температуры плавления¹⁰ тритионов, возможно, объясняются их высокой полярностью.

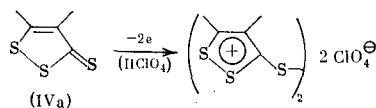
На фотохимическое поведение 1,2-дитиоленов влияет положение заместителя. Если 5-фенил-тритион фотохимически устойчив¹³⁹, то 4-*n*-толили- и 4-фенил-тритионы подвергаются фотохимическим превращениям по связи C=S¹⁴⁰:



1,2-Дитиолевые ионы (V) и бис-(1,2-дитиолен-3-ил)ы взаимопревращаются на Pt-электроде в CH₃CN¹⁴¹:



Препаративное анодное окисление тритионов (IVa) приводит к *bis*-(1,2-дитиолий)-дисульфиду¹⁴²:



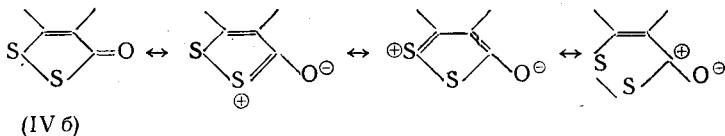
Тритионы окисляются при значениях потенциалов $E_{\text{o}} \sim 0,8-1,32 \text{ в}$, а 1,2-дитиолевые соли восстанавливаются при $E_{\text{r}} \sim (+0,32)-(-0,06) \text{ в}$. Заместители при кольце влияют на значения E_{o} и E_{r} — монозамещенные соединения окисляются и восстанавливаются намного легче дизамещенных¹⁴².

Поляграфическое восстановление тритионов дает катодную волну с потенциалом полуволны $-0,9 \text{ в}$ ¹⁰¹.

В УФ- и видимом спектрах поглощения тритионов проявляются сильные полосы поглощения при 225, 250, 280, 335 и 417 мкм^{101} , которые несколько сдвинуты для арилзамещенных соединений¹⁰.

В ИК-спектрах для 1,2-дитиоленового скелета найдены характерные полосы поглощения при 504—561 и 1508—1567 см^{-1} ($\text{S}-\text{S}$ - и $\text{C}-\text{C}$ -колебания кольцевого скелета)¹⁴³. По другим, более поздним данным, характерны линии в ИК-спектре поглощения при 405—420 см^{-1} , 430—450 см^{-1} (плоские деформационные колебания кольца) и при 1305—1350, 1490—1565 см^{-1} (валентные колебания кольца). Валентные колебания $\text{S}-\text{S}$ -связи 1,2-дитиоленов¹⁴⁴ проявляются при 480—525 см^{-1} .

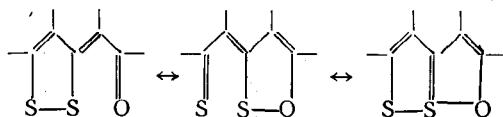
1,2-Дитиолен-3-оны обнаруживаются в ИК-спектре низкую карбонильную частоту (1610—1685 см^{-1})^{32, 115}, как и их аналог тропон (1638 см^{-1}), вследствие следующего электронного сдвига^{138, 144}:



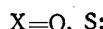
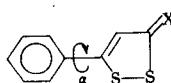
Поэтому самую низкую частоту карбонила (1610—1635 см^{-1}) имеют (IVb) с третичной аминогруппой в 5-положении¹³⁸.

Для тритионов¹¹⁵ ИК-поглощение $\text{C}=\text{S}$ -группы проявляется при 1110—1190 см^{-1} .

Карбонильная частота α -(1,2-дитиолиден-3) кетонов проявляется в области очень низких частот (1550—1600 см^{-1}), из-за взаимодействия карбонильного кислорода с циклическим атомом серы^{145, 146}:



В спектрах ПМР 1,2-дитиолен-3-онов и тионов сигналы кольцевых протонов, особенно фрагмента $=\text{CH}-\text{S}$ находятся в более слабом поле ($\delta \sim 6,3-8,4 \text{ м.д.}$), чем у циклических олефинов (δ_{CH} циклопентена 4,4 м.д.), вследствие конъюгации CO (или CS)-группы и гетероатомов^{32, 147}. На основании химических сдвигов ароматических протонов 5-арил-1,2-дитиоленов установлено, что 1,2-дитиоленовый и арильный циклы некoplanарны:



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

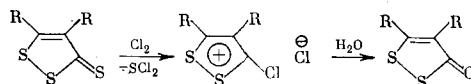
В масс-спектрах 1,2-дитиоленов проявляется интенсивный пик молекулярного иона, что также может свидетельствовать об ароматичности этих соединений^{149, 150}.

3. Химические свойства

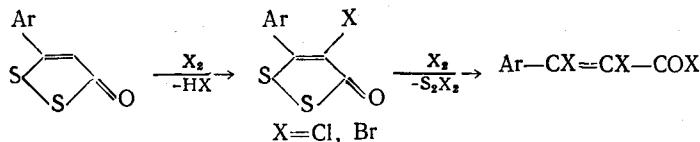
Тритионы реакционноспособнее 1,2-дитиолен-3-онов из-за большей поляризуемости группы $C=S$ ¹⁵¹.

a) Реакции с электрофильными реагентами

Алкилзамещенные 1,2-дитиолен-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-дитиолен-3-он^{74, 80, 152, 153}:



С увеличением ароматичности системы наблюдается и хлорирование кольца, например, при галогенировании 4- или (в более жестких условиях), 5-арилзамещенных 1,2-дитиолен-3-тионов образуются соответствующие 5- или 4-галогенсодержащие 1,2-дитиолен-3-оны^{10, 120, 154, 155}. 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 α,β -дигалоидкоричных кислот^{156, 157}.



Незамещенный и алкилзамещенные 1,2-дитиолен-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)^{50, 51}.

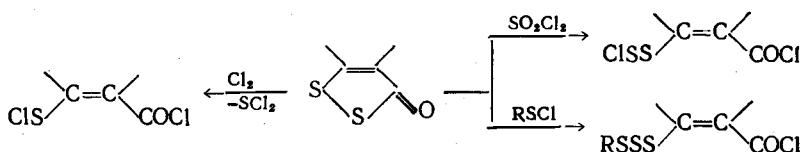


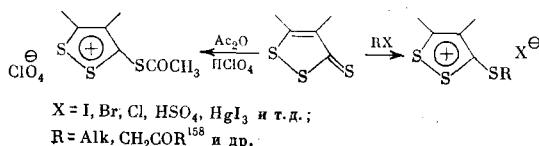
ТАБЛИЦА 16

Продукты расщепления 1,2-дитиолен-3-онов $\text{SO}_2\text{Cl}_2^{50}$, RSCl^{51} и Cl_2^{52}

Исходный 1,2-дитио- лен-3-он	Реагент	Продукт расщепления	Выход, %
	SO_2Cl_2	$\text{CISSCH}=\text{CHCOCl}$	50
	Cl_2	$\text{CISCH}=\text{CHCCl}$	72
	CH_3SCl	$\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}=\text{CHCOCl}$	43
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{CH}=\text{CHCOCl}$	83
4-метил- 5-метил-	SO_2Cl_2	$\text{CISSCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$	68
	SO_2Cl_2	$\text{CISSC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOCl}$	79

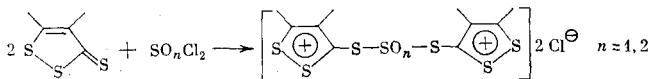
б) Образование 1,2-дитиолиевых солей

Алкилирование ^{10, 135, 158–160} и ацилирование ¹⁰⁵ тритионов, как правило, приводят к 1,2-дитиолиевым солям:

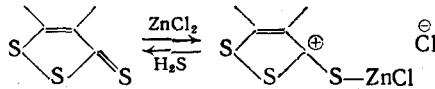


Аналогично реагируют 1,2-дитиолен-3-оны с уксусным ангидрилом ¹⁰⁵ и фторборатом триэтилоксонаия ^{161, 162}. Тритионы превращаются в 3-хлор-1,2-дитиолиевые соли действием оксалилхлорида, $\text{CCl}_3\text{NCCl}_2$ или тиофосгена в 10 раз легче, чем 1,2-дитиолен-3-оны ^{105, 151}. 3-Хлор-1,2-дитиолиевые соли образуются также из 1,2-дитиолен-3-онов и PCl_5 или POCl_3 ^{80, 163}, но не с PCl_3 и SOCl_2 ⁸⁰.

В мягких условиях тритионы образуют ионные аддукты состава 2 : 1 с оксалилхлоридом ⁸⁰, SOCl_2 или SO_2Cl_2 ^{101, 164}. Галогениды тяжелых ме-



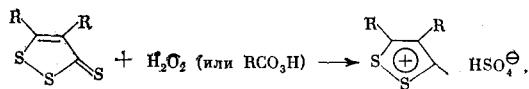
таллов (HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , CdCl_2 , CdI_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , AgNO_3 , SbCl_3 , CuCl_2 , Cu_2Br_2 , AuCl_4 , PdCl_2 , PtCl_4 , BiCl_3 , SnCl_4) образуют с тритионами желтые кристаллические комплексы (1 : 1 или 1 : 2) также по группе $\text{C}=\text{S}$ ^{10, 101}.



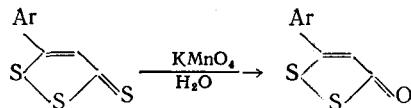
Тритионы с 1,2-дитиолен-3-онами образуют донорно-акцепторные комплексы состава 1 : 2 ¹⁶⁴.

в) Окисление и восстановление

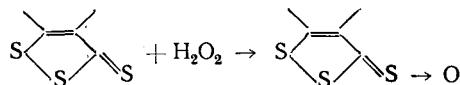
Действием окислителей алкилзамещенные тритионы переводятся в 1,2-дитиолиевые соли ^{128, 139, 165, 166}.



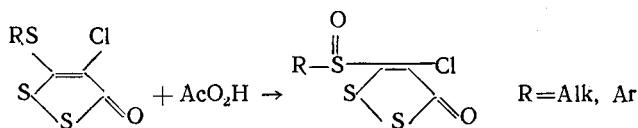
а арилзамещенные — в 1,2-дитиолен-3-оны¹²⁰:



Иногда удается окислить тритионы до S-окситритионов^{167, 168}:

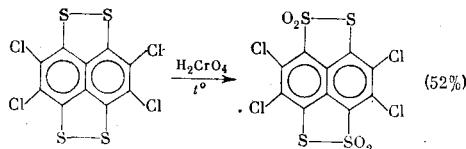


Окисление (1,2-дитиолен-3-оил)сульфидов идет только по экзоциклическому атому серы с образованием сульфинильных производных^{118, 169}:

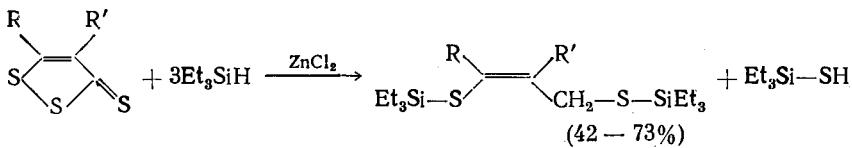


При нагревании H_2CrO_4 и HNO_3 окисляют 4,5-диметил-тритион до CH_3COOH , а 5-n-метоксифенил-тритион — до аниевой кислоты¹⁰¹.

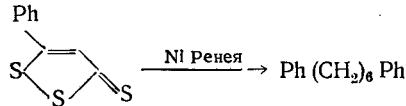
Единственный известный пример окисления дитиолового атома серы — образование тиосульфтонов из нафтодитиолов и хромовой кислоты⁹⁹:



Восстановление тритионов триэтилсиланом идет как по $C=S$ -, так и по $S-S$ -связям¹⁷⁰:

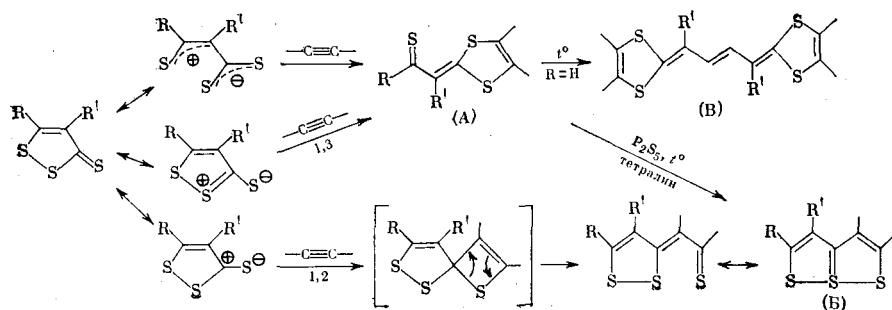


Гидрогенизация тритионов никелем Ренея ведет к полному удалению серы и димеризации углеводородных остатков¹⁰¹:



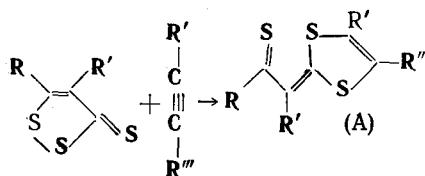
г) Реакции конденсации

Открытая в 1964 г.¹⁷¹ 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 катализа¹⁷², образуются соединения типа (A) (см. табл. 16)¹⁷³⁻¹⁷⁹. Более активны тритионы с

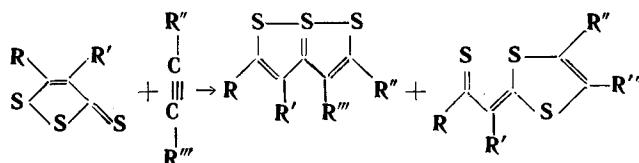
ТАБЛИЦА 16



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

заместителями в 5-положении¹⁷¹. В отсутствие заместителя в 5-положении образуются тиоальдегиды А, R=H, которые нестабильны и легко теряют серу при нагревании с образованием диаддуктов типа В^{174, 179}. В отсутствие кислот образуется либо смесь изомерных соединений (А) и (Б), либо только Б (см. табл. 17)¹⁷²⁻¹⁸⁰. Изомеры различаются по

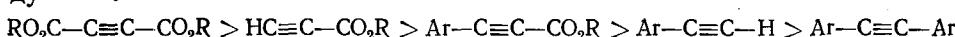
ТАБЛИЦА 17



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

УФ-спектрам¹⁷⁷. 1,3-Дитиолидентиокетоны (А) легко изомеризуются в 6а-тиотиофены (Б) нагреванием с P₂S₅¹⁷⁶.

Активность ацетиленовых соединений в этих реакциях падает в ряду^{175, 176}:



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)^{173, 174, 176}.

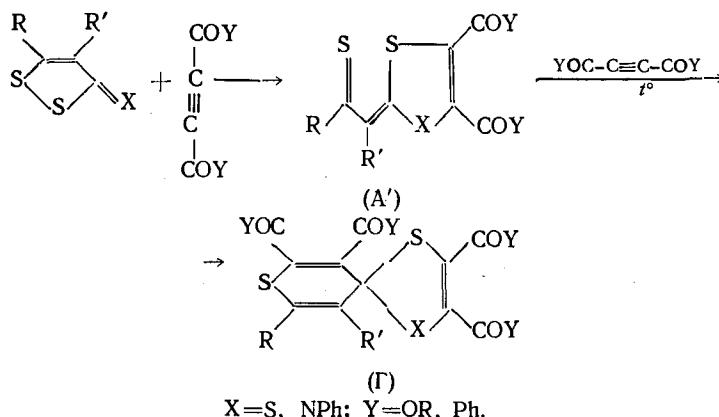
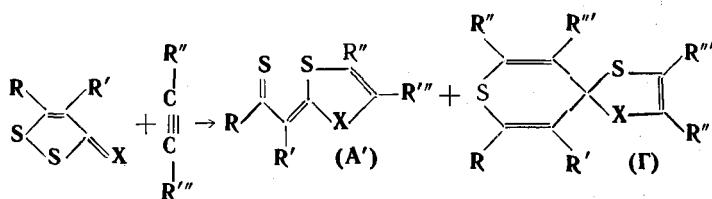
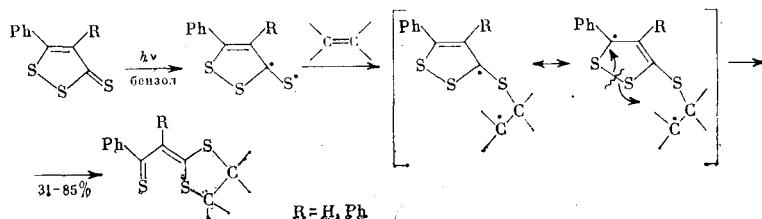


ТАБЛИЦА 18

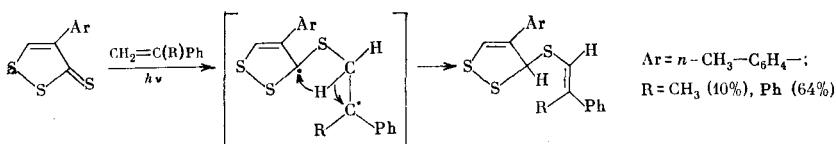


R	R'	X	R''	R'''	Условия реакции	Выход, %		Ссылка на литературу
						(A')	(Г)	
Ph	H	NPh	CO ₂ Et	H	—	75	0	176
Ph	H	NPh	CO ₂ Et	Ph	—	64	0	176
Ph	H	NPh	CO ₂ Me	CO ₂ Me	—	0	63	176
Ph	Ph	NPh	CO ₂ Me	CO ₂ Me	нагрев.	0	75	176
Ph	H	S	CO ₂ Me	CO ₂ Me	20°	43	44	174
Ph	H	S	COPh	COPh	нагрев.	0	93	173, 174, 176
Ph	Ph	S	CO ₂ Me	CO ₂ Me	20°	70	0	173, 174, 176
Ph	Ph	S	То же	То же	нагрев.	0	66	173, 174, 176
Ph	Ph	S	H	CO ₂ Et	нагрев.	29	70	176
—(CH ₂) ₃ —	S	CO ₂ Me	CO ₂ Me	—	—	78	9,5	174
—(CH ₂) ₄ —	S	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	—	17	56	174
CH ₃ CH ₂	CH ₃	S	CO ₂ Me	CO ₂ Me	Избыток реагента	0	96	174

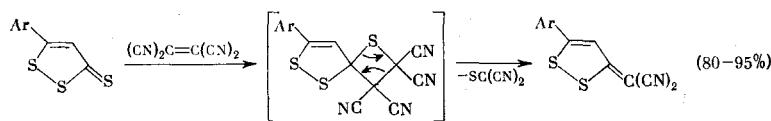
В отличие от ацетиленов, тритионы с олефинами реагируют только при облучении с образованием аддуктов 1 : 1. Если реакция 5-фенилзамещенных тритионов дает продукты 1,3-цикlopрисоединения, с раскрытием циклической S—S-связи¹⁸¹:



то 4-*n*-толилзамещенные тритионы образуют с олефинами аддукты с сохранением цикла¹⁴⁰

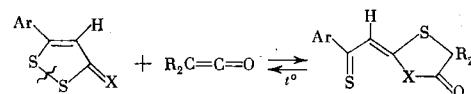


Конденсация 5-арил-тритионов с электронодефицитным тетрацианэтином не требует облучения¹⁸²:



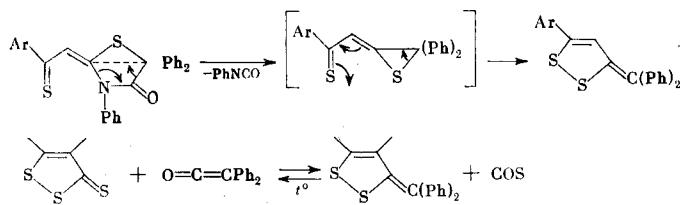
В отличие от тритионов, 1,2-дитиолен-3-оны с ацетиленами и олефинами не реагируют^{175, 181}.

С более реакционноспособными непредельными соединениями — кетенами и 1,2-дитиоленовые соединения с эндоциклическими двойными связями C=S, C=O и C=NR легко реагируют на холода с образованием 1:1 продуктов присоединения. Однако эта реакция обратима, и при более высокой температуре аддукты распадаются на исходные компоненты^{111, 183–185}:

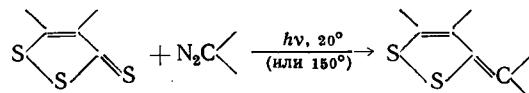


R = H, CH₃; X = S (30–70%); O (40%); NPh (65–90%)

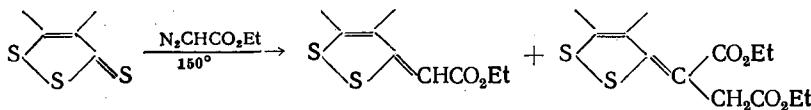
Некоторые аддукты при стоянии перегруппировываются в 1,2-дитиолидены^{112, 184}:



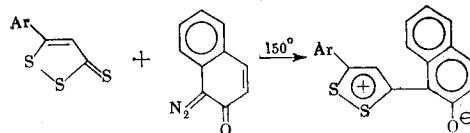
Чрезвычайно легко реагируют тритионы с карбенами; так, с диазокетонами и дифенилдиазометаном с потерей тиокарбонильной серы образуются 1,2-дитиолидены¹⁸⁶:



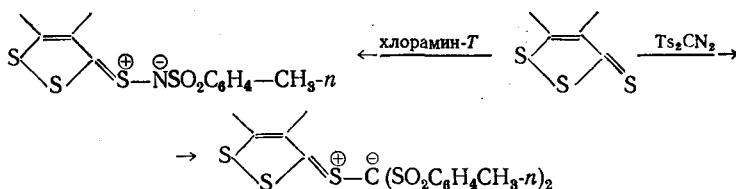
С более активным этилдиазоацетатом образуется смесь 1:1 и 1:2 аддуктов¹⁸⁶:



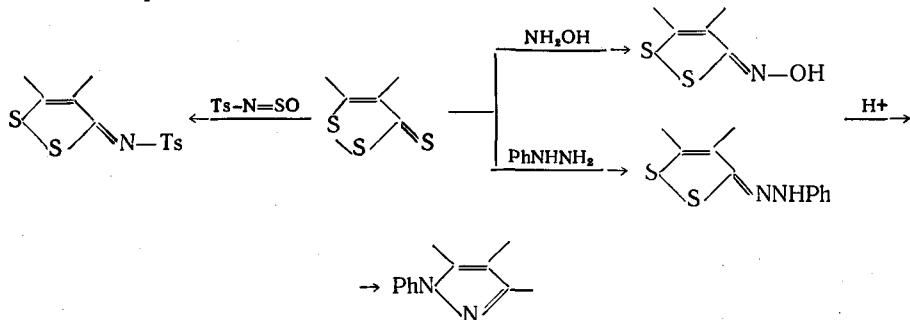
Из 1-диазо-1Н-нафталенона-2 получаются 2-(1,2-дитиолий)-нафтоли- ты^{186, 187}:



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 — имины¹⁸⁸:



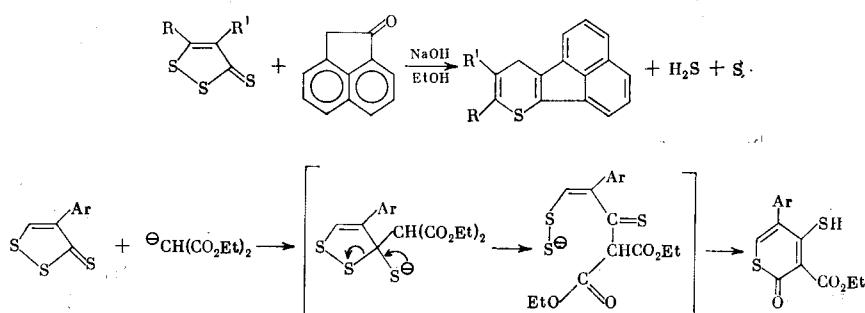
Подобно кетонам и тиокетонам 1,2-дитиолен-3-тионы и -оны конденсируются с гидроксиламином^{10, 189, 190}, фенилгидразином¹⁰¹ и N-сульфинил-*n*-толуол-сульфонамидом¹⁹¹ с образованием соответствующих 1,2-дитиолен-3-иминовых производных. Фенилгидразоны легко превращаются в пиразолы¹⁰¹:



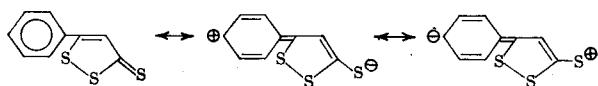
Как и тиокетоны, 5-арил-тритионы легко реагируют с CH-кислотами: малонитрилом, аценафтеноном, малоновым и циануксусным эфирами^{101, 192} и с α -бромкетонами¹⁶⁰ с образованием 1,2-дитиолиденов-3^{10, 101}.



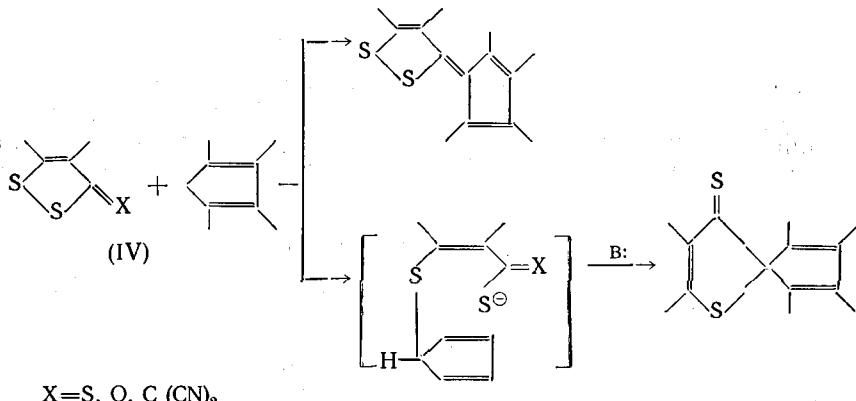
В отличие от 5-арил-1,2-дитиолен-3-тионов, другие тритионы с CH-кислотами в основном реагируют с раскрытием цикла^{10, 101, 192}.



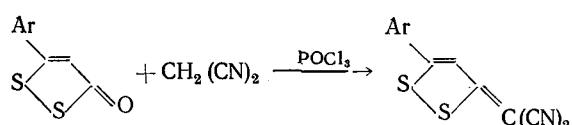
Большая устойчивость к расщеплению 5-арилтритионов объясняется резонансной стабилизацией, невозможной для 4-арил-соединений:



1,2-Дитиолен-3-тионы, -оны и -илидены (IV) с тетрафенилцикlopентadiеном (или флуореном) в щелочной среде дают смесь продуктов конденсации и расщепления кольца — дитиафульвалены и спиросоединения¹²³:

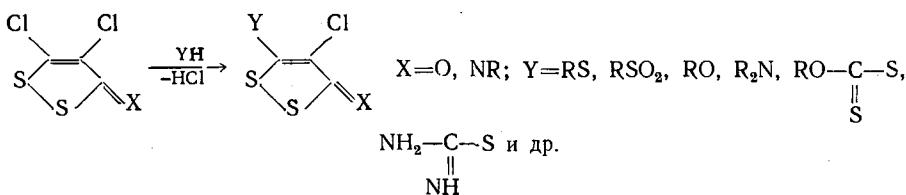


В отличие от 5-арил-1,2-дитиолен-3-тионов, конденсация 5-арил-1,2-дитиолен-3-онов с малонитрилом осуществляется действием хлорокиси фосфора¹²⁵:



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^{193—198}. Галоген в положении 4 не замещается даже с избытком нуклеофила¹⁹⁶ (см. табл. 19—21)^{118, 120, 121, 170, 193—197}.



Различие в реакционной способности заместителей в 4- и 5-положениях объясняется различной полярностью атомов С(4) и С(5) дитиоленового кольца (см. выше)¹³³, большая реакционная способность галогенида в 5-положении вытекает также из принципа винилологии, поскольку 5-хлор-1,2-дитиолен-3-он является винилогом хлорангидридов карбоновых кислот¹⁹³.

Описана необычная реакция Na_2S_2 с 4-фенилтритионом, в результате которой был получен 5-меркаптотритион¹⁹⁹:

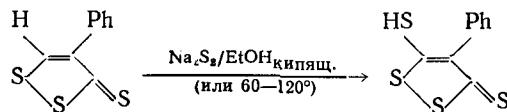
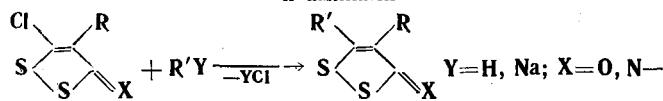


ТАБЛИЦА 19

Взаимодействие 5-хлор-1,2-дитиоленов с меркаптанами, сульфинатами, алкоголятами и аминами



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

ТАБЛИЦА 20

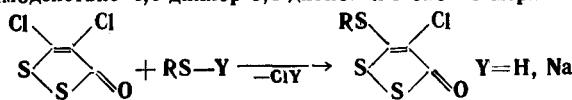
4-Хлор-5-алкиламино-1,2-дитиолены из 4,5-дихлор-1,2-дитиоленов



X	R	R'	Выход, %	Ссылка на литературу	X	R	R'	Выход, %	Ссылка на литературу
O	H	<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	60	N-SO ₂ -C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₆		57	193
O	H	<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	85	N-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>n</i>	H	CH ₃		36	193
O	H	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	85	То же	H	<i>n</i> -C ₆ H ₅		34	193
O	H	<i>o</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	77	196	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉		58	193
O	H	<i>m</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	88	196	H	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇		58	193
O	H	<i>n</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	99	196	То же	цикло-C ₆ H ₁₁		67	193
O	H	<i>o</i> -EtO-C ₆ H ₄	69	196	То же	HO(CH ₂) ₂		37	193
O	H	<i>n</i> -EtO-C ₆ H ₄	98	196	То же	H ₂ N(CH ₂) ₂		7,0	193
O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	20	196	То же	C ₆ H ₅ CH ₂		64	193
O	H	Ph	94	196	То же	C ₆ H ₅		79	193
CH ₃ N		(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	12	193	То же	n-CH ₃ C ₆ H ₄		61	193
NSO ₂ CH ₃		(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	87	193	То же	o-OH-C ₆ H ₄		34	193
NSO ₂ Ph	H	CH ₃	44	193	То же	CH ₃		53	193
To же	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	40	193	То же	(CH ₂) ₄		80	193
To же	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	54	193	То же	(CH ₂) ₆		77	193
To же	H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	40	193	То же	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		79	193
To же	H	цикло-C ₆ H ₁₁	54	193	N-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>n</i>	C ₆ H ₅ NH		85	193
To же	H	HO(CH ₂) ₂	33	193	N-CO ₂ Et	Ph		78	193
To же	H	C ₆ H ₅ CH ₂	44	193	N-CO ₂ Et	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		67	193
To же	H	C ₆ H ₅	72	193	NCOOC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>o</i>	H		54	121
To же	H	<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	62	193	NCOOC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>o</i>	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		62	121
To же	H	<i>o</i> -OH-C ₆ H ₄	54	193	NCOOC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>o</i>	n-CH ₃ -C ₆ H ₄		91	121
To же	CH ₃	CH ₃	92	193	NCOOC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ - <i>o</i> , <i>n</i>	H		18	121
To же	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85	193	То же	n-OCH ₃ -C ₆ H ₄		24	121
To же	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	35	193	То же	n-OC ₂ H ₅ -C ₆ H ₄		45	121
To же	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	76	193	To же	(CH ₂) ₄		39	121
To же	(CH ₂) ₆	(CH ₂) ₆	73	193	To же	(CH ₂) ₆		56	121
To же	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	87	193						

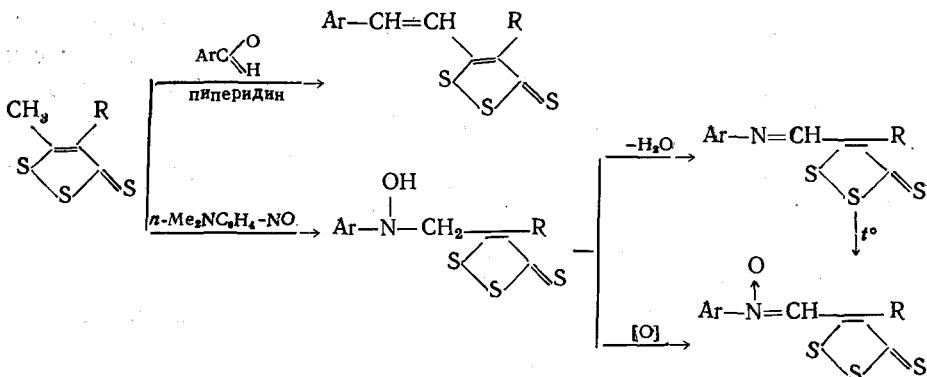
ТАБЛИЦА 21

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

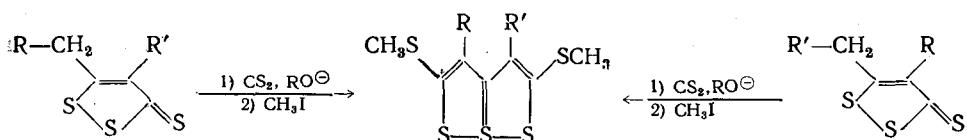


Исходный RSY	Выход, %	Ссылка на литературу	Исходный RSY	Выход, %	Ссылка на литературу
<i>n</i> -Cl-C ₆ H ₄ -SH	84	170, 195			
PhCH ₂ CH ₂ SH	93	195, 118			
EtO ₂ C-CH ₂ SH	75,5	195			
MeO ₂ C-CH ₂ SH	53; 89	195, 118			
HO ₂ C-CH ₂ SH	32; 91	195, 118			
	97	195		76	120
CH ₃ SH	70	118		88	120
EtSH	79	118			
HO(CH ₂) ₂ SH	54	118			
<i>n</i> 30-PrO ₂ C-CH ₂ -SH	58	118		71	120
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ O ₂ C-CH ₂ -SH	52	118			
C ₆ H ₅ SH	84	118			
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SH	78	118			
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ SH	89	120			
C ₆ H ₅ CH ₂ SH	89	120			
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ CH ₂ SH	70	120			
C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂ SH	94	120			
	82	120		63	120

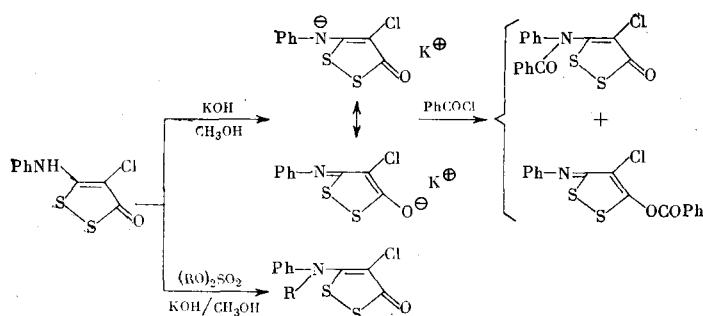
Тритионы, имеющие метильную или RCH₂-группу в 5-положении, вступают в конденсацию с ароматическими альдегидами с образованием продуктов альдольной конденсации. С *n*-нитрозо-N,N-диметиланилином получается смесь анила и нитрона^{10, 81, 101}.



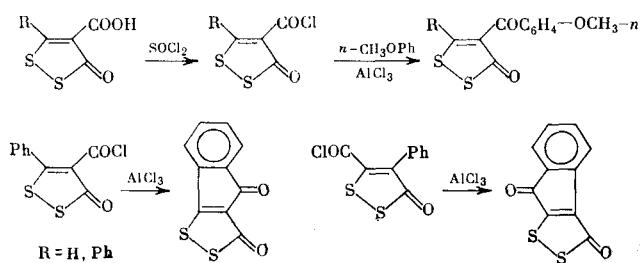
Конденсация 5-CH₂R-тритионов с CS₂ в присутствии основания¹⁷⁸ или без него²⁰⁰ после метилирования продукта дает *бис*-(метилтио)-тиотиофены:



Если в 1,2-дитиолен-3-оне в 5-положении находится аминогруппа, то последняя может как ацилироваться, так и алкилироваться^{196, 201}:

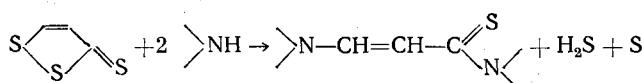


Стабильность 1,2-дитиоленового цикла демонстрируется превращениями Фриделя — Крафтса^{52, 202, 203}:

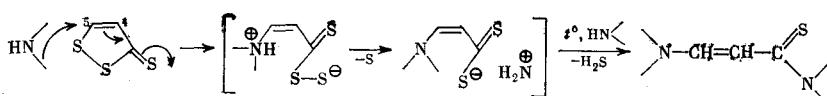


e) Реакция с нуклеофильными реагентами с раскрытием цикла

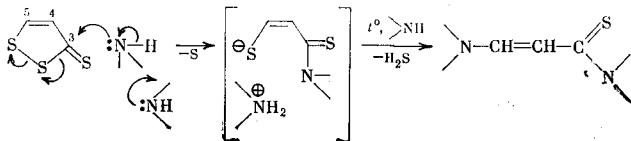
Реакционноспособные 1,2-дитиолен-3-тионы реагируют с нуклеофильными с раскрытием цикла. Так, незамещенный и 4-цианитритионы с избытком таких аминов, как анилин, *n*-толуидин, морфолин реагируют с образованием 3-аминотиоакриламидов²⁰⁴.



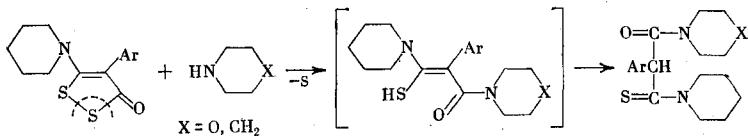
Однако трактовка авторами механизма реакции, предполагающая первоначальное расщепление связи C(5)—S(1) является спорным:



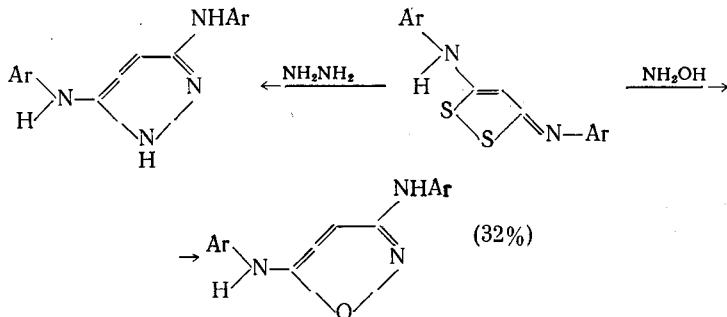
Более вероятным представляется механизм синхронных C(S)–S- и S–S-расщеплений, с атакой амина не C(5)-, а тиокарбонильного C(3)-атома тритона:



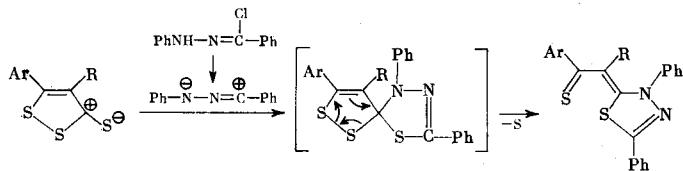
С предложенным механизмом согласуются результаты расщепления 4-арил-5-N-пиперидил-1,2-дитиолен-3-онов морфолином и пиперидином, когда образуются диамиды арилмонационной кислоты¹⁹⁷:



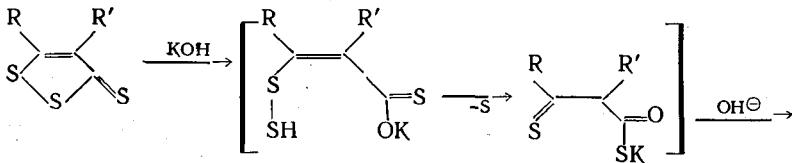
В реакциях 5-арилимино-1,2-дитиолен-3-иминов с гидразином (или фенилгидразином) и гидроксиламином происходит расщепление цикла с образованием соответственно пиразола и изоксазола^{191, 205}:

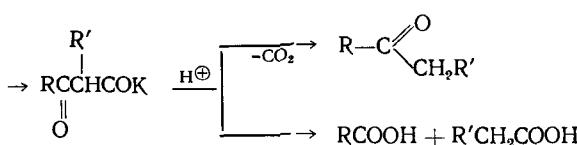


Аналогичным способом реагируют 5-арил-тритионы с фенил-(α -хлоробензилиден)-гидразином с образованием 1,3,4-тиадиазолинов²⁰⁶:

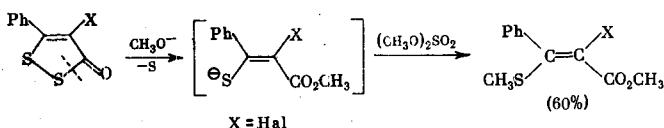


1,2-Дитиоленовый цикл расщепляется щелочами²⁰⁷ еще легче, чем аминами. Гидролиз тритионов избытком щелочи приводит к производным ацетоуксусной кислоты, которые далее расщепляются до кетона или соответствующих кислот^{10, 101}.

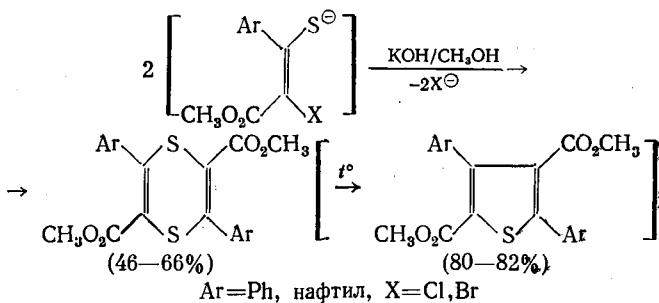




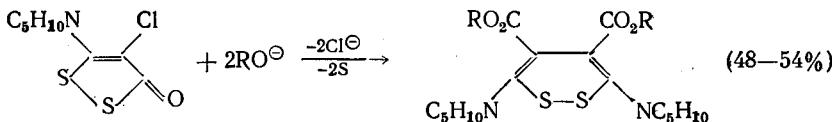
Гидролиз 5-фенил-1,2-дитиолен-3-она избытком KOH дает ацетофенон⁷¹, однако действие эквимолярного количества метанольной щелочи приводит к эфиру β - (метилтио)коричной кислоты²⁰⁸:



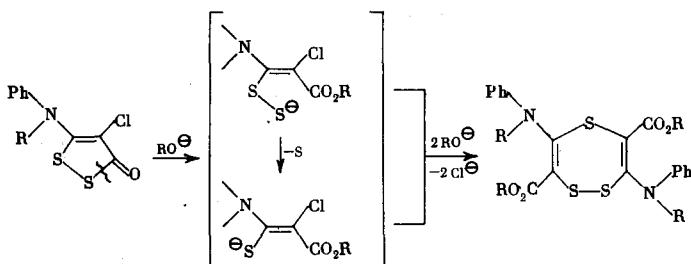
При щелочном расщеплении 4-галоген-5-арил-1,2-дитиолен-3-онов образующиеся фрагменты конденсируются в производные 1,4-дитиациклогексадиена по типу «голова к хвосту» с выделением галогенид-ионов^{120, 207}.



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-дитиациклогексадиена^{208, 209}:

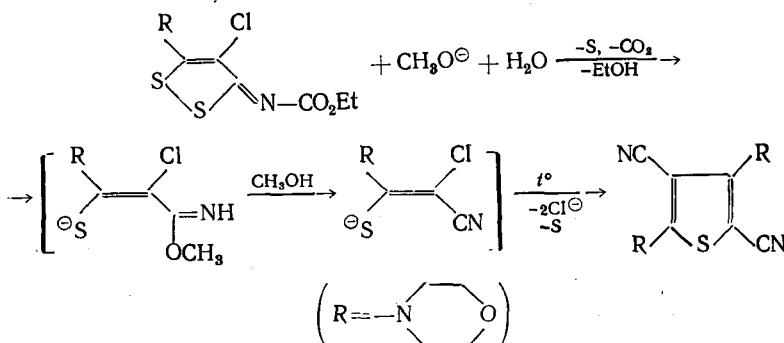


При реакции со спиртовой щелочью 4-хлор-5-N-алкиланилино-1,2-дитиолен-3-онов первичный продукт расщепления связи S-CO кольца сохраняется только в одном звене образующейся 1,2,5-тритиациклогептадиеновой структуры^{194, 210}:

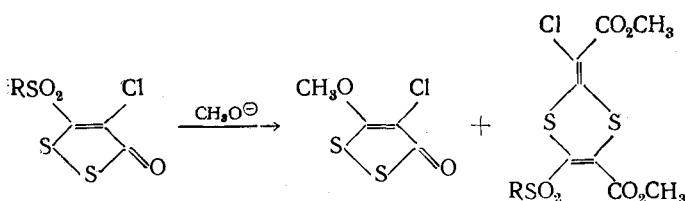


4-Хлор-1,2-дитиолен-3-имины гораздо устойчивее и расщепляются только кипящей метанольной щелочью, с образованием тиофеновых производных.

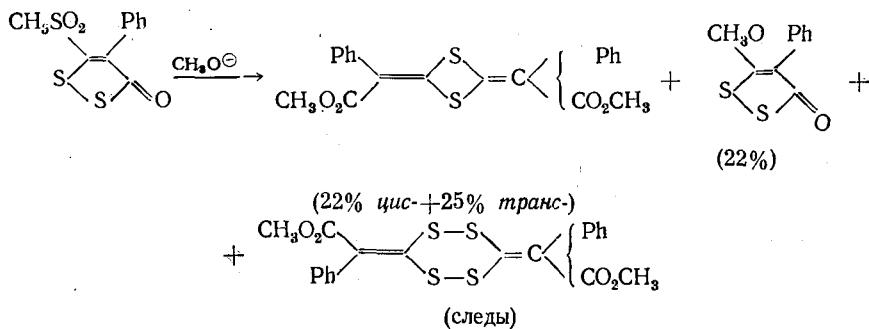
водных¹⁹³:



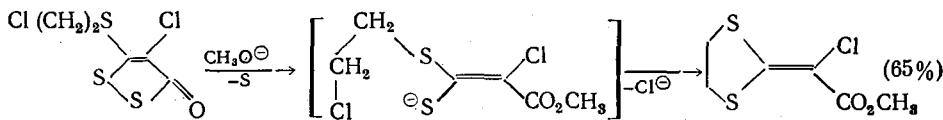
Реакция 4-хлор-5-сульфонил-1,2-дитиолен-3-онов с алкоголятами наряду с 4-хлор-5-алкокси-1,2-дитиолен-3-оном дает 1,3-дитиафульвалены²¹¹:



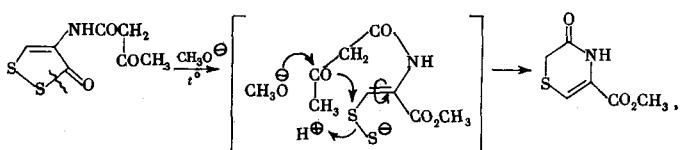
В отсутствие хлора в 4-положении в результате нескольких конкурирующих реакций образуется несколько соединений, с преобладанием 2,4-бис-алкилиден-1,3-дитиацикlobутанов²¹¹:



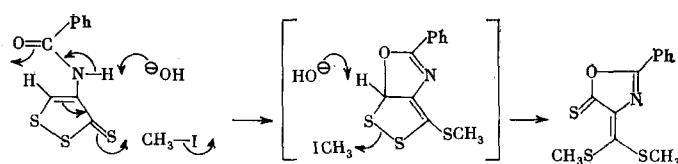
Щелочное расщепление 4-хлор-5-(2-хлорэтилтио)-1,2-дитиолен-3-она дает 2-алкилиден-1,3-дитиолан²¹¹:



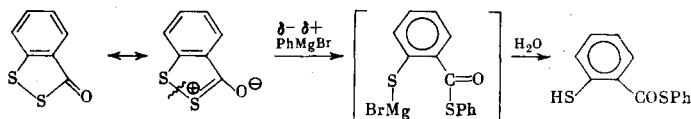
N-Ацилированные 4-амино-1,2-дитиолен-3-оны в этих условиях образуют N-гетероциклы. Так, из 4-ацетоацетамидо-1,2-дитиолен-3-она с низким выходом получается тиазин-3-оновое производное²¹²:



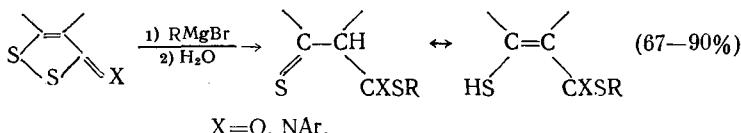
а метилирование 4-ациламино-тритионов в присутствии *t*-BuOK или KOH дает оксазолин-5-тионы²¹³.



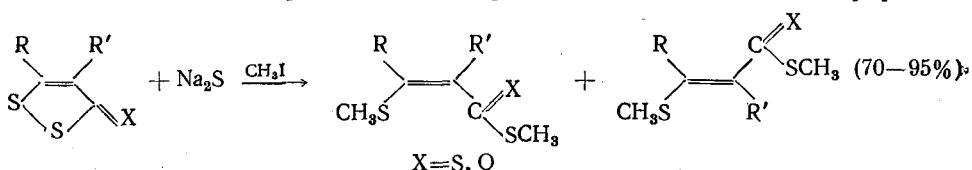
4,5-Бензо-1,2-дитиолен-3-он расщепляется фенилмагнийбромидом по связи S—S с образованием эфиров *o*-меркаптотиолбензойной кислоты²¹⁴:



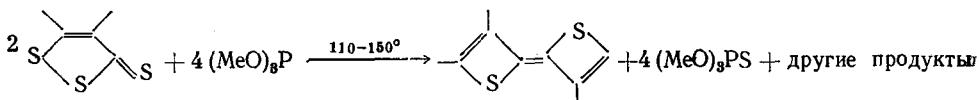
5-Амино-1,2-дитиолен-3-оны и 5-арил-1,2-дитиолен-3-имины взаимодействуют с реактивами Гриньяра аналогично, хотя в этих случаях преобладает не тиоенольная, а тиокетонная структура продуктов расщепления^{215, 216}:



Реакция тритионов и 1,2-дитиолен-3-онов с Na₂S также идет с раскрытием связи S—S с образованием непредельных тио- или дитиоэфиров²¹⁷:



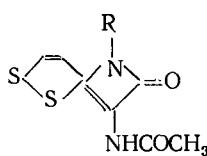
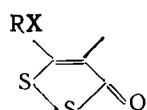
Нагревание алкилзамещенных тритионов с избытком органического соединения трехвалентного фосфора приводит, как предполагают, к тиененилидену²¹⁸:



4. Применение

a) Лекарственные препараты

Тритионы найдены в природе (в растениях)⁹⁵. Ядро 1,2-дитиолена является фрагментом антибиотиков тиолутина (VIa), голомицина (VIb) и др.²¹². Ряд тритионов используется в медицине для стимулирования работы печени и желчного пузыря⁹⁵. Желчегонными нетоксичными препаратами являются 5-*n*-метоксифенил-1,2-дитиолен-3-тион («сульфалем» ГДР)²¹⁹ и -3-он²²⁰, тогда как 4-арилтритионы менее эффективны²¹⁹. Тритионы, особенно с тиофенным остатком в 5-положении, обладают мочегонной активностью²²¹.

(VI); R=CH₃ (a), H(б)(VII); X=SO₂ (a), SO (б), S (в)

б) Инсектициды

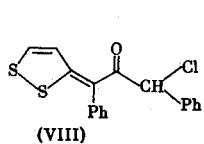
4-Ароил-5-арил-тритионы⁸⁵, 4-фенил-5-хлор-1,2-дитиолен-3-он²²² и 4,5-дихлор-1,2-дитиолен-3-арилимины²²³ являются фунгицидами, пригодными для обработки зерна. Противогрибковыми свойствами обладают и 1,2-бензодитиолен-3-тионы и -оксимы^{189, 190, 224}. Бактерицидами и фунгицидами являются 5-сульфонил-, -сульфоксило- и -сульфило-1,2-дитиолен-3-оны (VIIa—в)^{170, 195, 225—227}, эффективные против плесневых и патогенных грибков^{170, 195}, а также 5-аминозамещенные 4-хлор-1,2-дитиолен-3-оны^{225, 226} и -3-фенилимины¹¹⁹. 4-Фенил-5-(метоксикарбонилтио)- и -(морфолинтио)-тритионы используются как инсектициды, фунгициды^{228, 229}.

в) Добавки к смазочным маслам

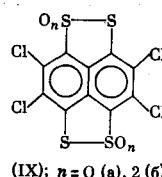
Алкилзамещенные тритионы могут использоваться в смазочных маслах как антиокислительные и противозадирные присадки. Из-за лучшей растворимости в нефтяных маслах особенно эффективен 4-непентил-5-трет-бутилтритион²³⁰. Многоцелевыми добавками к смазочным маслам являются S-окситритионы^{168, 169} и продукты реакции тритионов с полиаминами²³¹ и фосфитами²¹⁸. Ингибиторами коррозии в смазочных маслах являются 4-замещенные тритионы⁹³.

г) Прочие области

Хлорированные 1,2-дитиолен-3-ацилметилены (VIII)¹²⁶, хлорнафто-дитиолы и их диоксиды (IX, а, б)⁹⁹ применяются в качестве желтых красителей для термопластов. Соединения (IX, а, б) применяются также в качестве полупроводников и диэлектриков⁹⁹.



(VIII)



(IX); n=0 (а), 2 (б)

4-Фенил-5-(метоксикарбонилтио)- и -(морфолинтио)-тритионы используются как ускорители вулканизации^{228, 229}.

В аналитической практике фенилзамещенные тритионы используются для экстракции и фотометрического или гравиметрического определения Pt(II) или Hg(II) в виде нерастворимых в воде оранжевых комплексов M(II)Cl₂R₂^{103, 232, 233}.

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. Biezaïs, 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. Кнуници, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 209.
30. М. Г. Линькова, И. Л. Кнуници, Там же, 1968, 1889.
31. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуници, Там же, 1972, 489.
32. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуници, 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. Gräfe, Lieb. Ann., 614, 66 (1958).
38. S. Sunner, Nature, 176, 217 (1955).
39. M. Krackov, G. Bergson, A. Biezaïs, 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, 28, 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. Кнуници, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 643.

51. Т. П. Васильева, М. Г. Линькова, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнуянц, Там же, 1975, 2610.
52. D. Harpp, J. Gleason, J. Am. Chem. Soc., 93, 2437 (1971).
53. И. Л. Кнуянц, 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 серусодержащих 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); C. A., 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 гетероциклических соединений, 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, Француз. 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 гетероциклических соединений, 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); С. А., 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. Luttinghaus, 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); С. А., 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. *M. Г. Воронков, В. И. Минкин, О. А. Осипов, М. Г. Коган, Т. В. Лапина*, Химия гетероциклических соединений, 1967, 758.
134. *R. Zahradník, J. Koutecký*, Collect. Czech. Chem. Commun., 28, 1117 (1963).
135. *R. Mayer*, см. ¹²⁸, 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 ⁸⁰.
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); С. А., 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. Perichaud, J. Poite, G. Mille, J. Roggero*, Bull. Soc. chim. France, 1972, 3830.
167. *D. Anderson*, Пат. США 3364232 (1968); С. А., 68, 60776 (1968).
168. *D. Anderson*, Пат. США 3376225 (1968); С. А., 68, 106655 (1968).
169. *S. Agripat*, Франц. пат. 1528170 (1968); С. А., 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. Demuynck, D. Paquier, 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. Wiedermann*, 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. Wiedermann*, 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. Demuynck, D. Paquier*, 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, 9H570 (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. Gatzl, Пат. США 3636222 (1972); РЖ Хим., 1972, 21H448.
 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. Соловьев, 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, С. г. 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; 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