

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОДИИМИДНУЮ ГРУППУ

Зибарёв А. В., [Якобсон Г. Г].

Обобщены данные по методам получения, электронному и пространственному строению, а также реакционной способности органических соединений, содержащих тиодиимидную группу $—N=S=N—$.

Библиография — 172 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение		1706
II. Синтез		1707
III. Геометрия и электронная структура		1714
IV. Химические свойства		1725

I. ВВЕДЕНИЕ

Гетерокумулены, содержащие четырехвалентный двухкоординированный атом серы, обладают высокой реакционной способностью, своеобразным пространственным и электронным строением [1]. Среди них особый интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения представляют вещества, в состав молекул которых входит тиодиимидная группа $—N=S=N—$ ¹. Повышенный интерес, помимо открываемых ими синтетических возможностей, связан с тем, что их можно рассматривать как простейшие олигомерные аналоги полимерного нитрида серы $(SN)_x$ [2] — молекулярного металла и сверхпроводника [3, 4]. Неформальный характер аналогии подтверждается электрофизическими свойствами некоторых органических тиодиимидов. В частности, поли(арилентиодиимиды) $(—Ar—N=S=N—)_n$ являются полупроводниками и обладают фотопроводимостью со спектральной чувствительностью, доходящей до ближней ИК-области [5, 6], а ряд низкомолекулярных тиодиимидов может быть использован в качестве высокочувствительных пигментов в процессах электрофотографии и получения изображения с помощью фотоэлектрофореза [7].

В настоящем обзоре критически рассмотрены и систематизированы сведения о способах получения, строении и реакционной способности открытоцепных соединений, в которых тиодиимидная группа связана с двумя органическими или элементоорганическими радикалами. Там, где это возможно, проведено сравнение с полимерным нитридом серы $(SN)_x$. Гетероциклические соединения, содержащие группу $—N=S=N—$, такие как 2,1,3-тиадиазол и его производные, нафто[1,8-с,д][1,2,6]тиадиазин и т. д., специально не рассматриваются. Не рассматриваются также работы по координационной химии органических тиодиимидов, обзор которых недавно опубликован [8].

Во время подготовки данного обзора к печати появился обзор по химии аза-аналогов диоксида серы, в том числе тиодиимидов [9]. Настоящий обзор написан с несколько иной точки зрения и носит более специальный характер, в связи с чем эти две работы не повторяют, а скорее дополняют друг друга.

¹ Группа $—N=S=N—$ не имеет общепринятого названия в отечественной литературе. Мы предпочитаем называть ее тиодиимидной вслед за авторами монографии: Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я. Кремнеорганические производные фосфора и серы. Л.: Химия, 1968, с. 202.

II. СИНТЕЗ

Органические соединения, содержащие тиодиимидную группу, могут быть синтезированы из первичных аминов и элементарной серы в условиях реакции Пищимуки. Однако эта наиболее простая реакция является одной из наименее изученных.

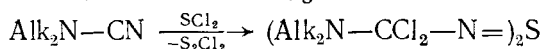
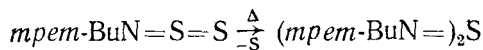
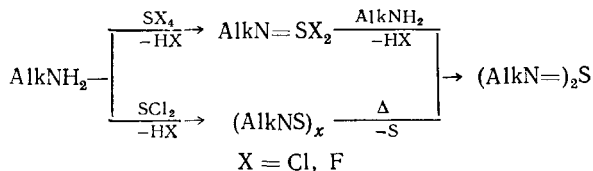
Самым общим способом получения рассматриваемых соединений служит взаимодействие первичных аминов с галогенидами двух- или четырехвалентной серы, либо с S,S-дигалогенсульфимидами, которые можно рассматривать как моноиминопроизводные галогенидов четырехвалентной серы. Другим общим методом синтеза тиодиимидов является конденсация N-сульфиниламинов или N-сульфиниламидов. С первой группой реакций его частично объединяет то, что N-сульфинилариламины служат исходными веществами при получении S,S-дихлор-N-арилсульфиминов [10].

Третью группу реакций, приводящих к органическим тиодиимидам, составляют реакции N,N-дихлорамидов с дихлормоно- и дихлордисульфанами, элементарной серой или S,S-дихлорсульфимидами, а также реакции N-хлорбензамидов с серой. Возможно [11, 12], что эти реакции протекают через промежуточное образование тионитрозосоединений [13] или их димеров.

Интересными источниками сера-азотных фрагментов для органических тиодиимидов, синтетические возможности которых, по-видимому, еще не исчерпаны, служат нитрид серы (SN)₄ и тритиазилтрихлорид (NSCl)₃. Эти же соединения являются исходными при получении полимерного нитрида серы (SN)_x [3, 4, 14].

1. N,N'-Диалкилтиодиимиды

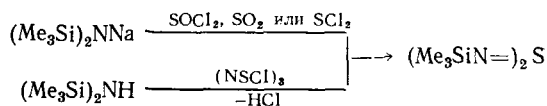
N,N'-Диалкилтиодиимиды получают взаимодействием алифатических аминов с тетрагалогенидами серы (или их моноиминопроизводными) [15—22], либо с дихлормоносульфаном [18, 23]. Они образуются также при термоллизе N-тиосульфинилалкиламинов [24] и реакции N-галогеналкиламинов с бис(диметиламино)сульфаном [25]. α,α,α',α'-Тетрахлор-α,α'-бис(диалкиламино)замещенные тиодиимиды образуются при взаимодействии цианамидов с дихлормоносульфаном [26].



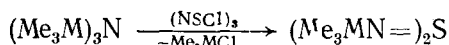
Из S,S-дихлор-N-полифторалкилсульфиминов и трифторметиламина или его N,N-дихлорпроизводного синтезированы бис(перфторалкил)тиодиимиды [27]. Кроме того, N-гептафторизопропил-N'-гептафторизопропилсульфенил- и бис(гептафторизопропилсульфенил)тиодиимид образуются с низкими выходами при взаимодействии тиазилфторида NSF с перфторпропеном [28].

2. N,N'-бис(Триметилсилил)тиодиимид и родственные соединения

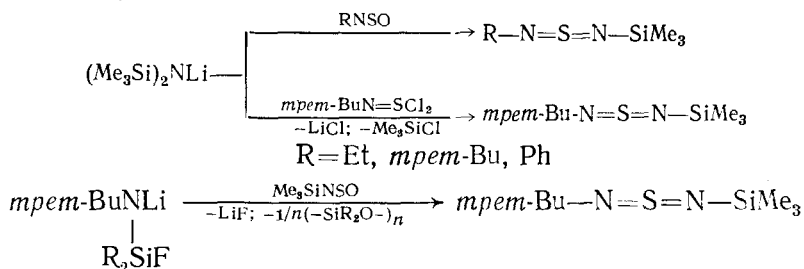
N,N'-бис(Триметилсилил)тиодиимид образуется при взаимодействии N,N-бис(триметилсилил)амида натрия с тионилхлоридом [29], диоксидом серы или дихлормоносульфаном [30], а также при взаимодействии



Более общей реакцией, позволяющей кроме *бис*(триметилсилил)тио-
димида получить *бис*(триметилгермил)-, *бис*(триметилстаннил)- и
бис(триметилплюмбил)-производные, является реакция между трити-
азилтрихлоридом и соответствующими третичными аминами [32].

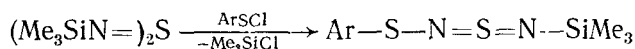

$$M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$$

Группа моносилилированных тиодиимидов получена одностадийной реакцией N-сульфиниламинов с N,N-бис(триметилсилил)амидом лития [33], а N-трет-бутил-N'-триметилсилилтиодиимид — при реакции N-сульфинилтриметилсилиламина с трет-бутилднорганилфторсилиламидами лития [34]. Последнее вещество синтезировано также из S,S-дихлор-N-трет-бутилсульфамида и N,N-бис(триметилсилил)амида лития [35].



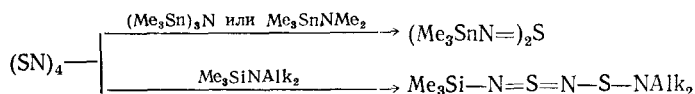
N-Гептафторизопропил-N'-триметилсилилтиодиимид получен из N-сульфинилгептафторизопропиламина и $(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{O})_2\text{S}$ [36].

Для синтеза N-триметилсилил-N'-арилсульфенилтиодимидов предложено иметь общий характер способ, состоящий во взаимодействии эквимольных количеств бис(триметилсилил)тиодимидов с арилсульфенилхлоридами [2].



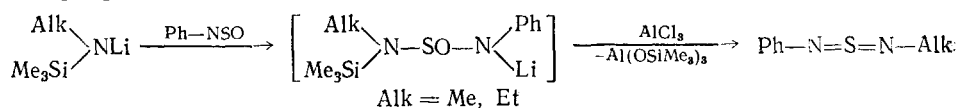
N-Триметилсилил-N'-пентафторфенилсульфенилтиодиимид получен из тритиазилтрихлорида и N-триметилсилил-N-пентафторфенилсульфениламина [31].

Моносилилированные тиодиимиды образуются также при реакции нитрида серы (SN)₄ с N-триметилсилилзамещенными вторичными алкиламинами [37]. При взаимодействии (SN)₄ с N-триметилстанилдиметиламином [38] или с *трис*(триметилстанил)амином [39] получен *бис*(триметилстанил)тиодиимид.



3. N-Алкил-N'-арилтиодиимиды

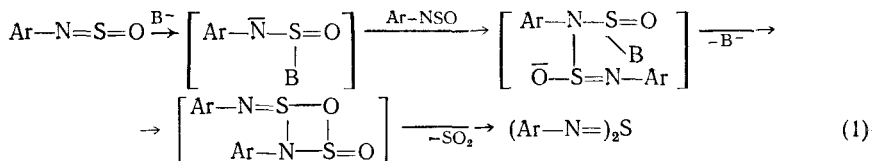
Н-Сульфиниланилин в петролейном эфире присоединяет N-триметилсилил-N-алкиламида лития. Последующая реакция продуктов присоединения с хлоридом алюминия приводит к N-алкил-N'-фенилтиодинидам [40].



4. N,N'-Диарилтиодиимиды

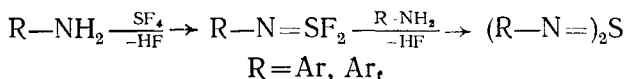
Впервые диарилтиодиимиды были получены конденсацией N-сульфинилариламинов под действием металлического натрия [41]. В реакцию вступают N-сульфиниланилин и его производные, содержащие в ароматическом кольце электронодонорные заместители. Выходы продуктов не превышают 40%, что, вероятно, связано с десульфуриванием тиодиимидов до азосоединений под действием натрия. N-Сульфинилариламины, содержащие электроноакцепторные заместители, в эту реакцию не вступают [41].

Конденсация N-сульфинилариламинов протекает также под действием алкоголятов, амидов и гидридов щелочных металлов, диметилнатрия [42—45], причем в реакцию вступают производные, содержащие в кольце как донорные, так и акцепторные группы. Наиболее эффективными катализаторами являются алкоголяты щелочных металлов и диметилнатрий. Выходы N,N'-диарилтиодиимидов существенно выше, чем при конденсации N-сульфинилариламинов под действием натрия [42—45]. Механизм конденсации N-сульфинилариламинов под действием оснований [43] показан на схеме (1).



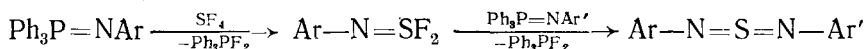
Сообщалось, что конденсация N-сульфиниланилина в дифенилтиодиимид протекает под действием комплексных соединений нульвалентного никеля; выходы, однако, низки (12—20%). В случае замещенных N-сульфиниланилинов (4-Me, 4-EtCO) реакция не идет [46].

Наиболее общим методом синтеза симметричных диарилтиодиимидов является взаимодействие ариламинов с тетрафторидом серы [47—50]. По сравнению с другими, этот способ дает более высокие выходы более чистых продуктов. В реакцию вступают ариламины, содержащие как донорные, так и акцепторные группы [48], в том числе полифторариламины [49, 50]. Необходимым условием является связывание выделяющегося в ходе реакции фтористого водорода. В качестве акцепторов HF применялись триметил- и триэтиламины [47, 48], а также фторид натрия [49, 50]. На первой стадии реакции из амина и тетрафторида серы образуется соответствующий S,S-дифтор-N-арилсульфимин, который, реагируя со второй молекулой ариламина, образует тиодиимид.



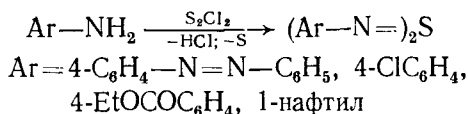
Последняя реакция открывает удобный путь получения несимметричных N,N'-диарилтиодиимидов. Ее синтетические возможности показаны на примере взаимодействия ариламинов с S,S-дихлор-N-арилсульфимином [10, 51], S,S-дихлор-N-пентафторфенилсульфимином [52, 53] и S,S-дифтор-N-полифторарилсульфинами [50, 52]. Реакции протекают гладко и с хорошими выходами. Для связывания HCl и HF применялись триэтиламин, пиридин и фторид натрия [10, 50—52].

К диарилтиодиимидам приводит и взаимодействие SF_4 с N-арил-минотрифенилфосфоранами. Реакция протекает через промежуточное образование S,S-дифтор-N-арилсульфиминов, что также позволяет получать несимметричные производные [54].



При действии четыреххлористой серы анилин хлорируется в ядро, тиодиимид при этом не образуется [47]. Однако с дихлордисульфаном в присутствии пиридина некоторые ароматические амины реагируют

с образованием N,N'-диарилтиодиимидов; выходы чистых продуктов превышают 70% [55].

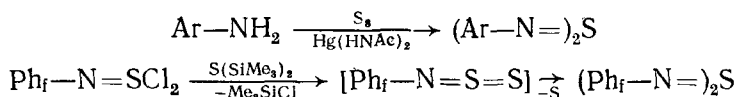


К соответствующим тиодиимидам приводит также реакция пентафторанилина [56] и 2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилина [1] с дихлормоносulfаном. Вторым продуктом взаимодействия 2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилина с SCl_2 является N-тиосulfинил-2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилин [1]. Следует отметить, что с большим избытком дихлормоносulfана ариламины образуют S,S-дихлор-N-арилсulfимины [57].

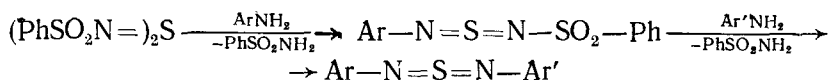
Удобным препаративным вариантом синтеза N, N'-диарилтиодиимидов с использованием в качестве источников серы S_2Cl_2 и SCl_2 является взаимодействие последних с N,N-бис(триметилсилил)арилaminaми. Вероятно, интермедиатами при этом служат соответственно N-тиосulfиниланилины и тионитрозоарены [58].

На примере 2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метильного производного показано, что к диарилтиодиимидам приводит фотолиз N-тиосulfиниланилинов [59]. Термолиз N-тиосulfинил-2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилина в кипящем бензоле ведет к образованию бензизотиазола и ариламина [59], в то время как термолиз N-тиосulfинил-2,4,6-триброманилина приводит к соответствующему тиодиимиду [24].

Диарилтиодиимиды получены также в условиях реакции Пищимуки [60] и при взаимодействии S,S-дихлор-N-пентафторфенилсulfимина с гексаметилдисилтианом [24].

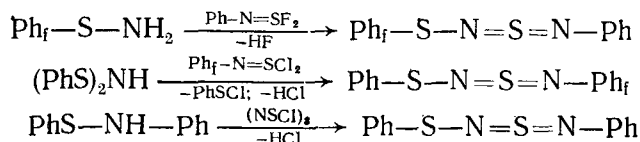


Еще одним путем получения диарилтиодиимидов является переаминирование N,N'-диарилсulfонилтиодиимидов. При реакции ариламинов с N,N'-дифенилсulfонилтиодиимидом в молярном отношении 1 : 1 одна сulfониламинная группа заменяется на арилиминную и образуются N-арил-N'-фенилсulfонилтиодиимиды. При действии на последние анилина или ариламинов, содержащих в цикле электронодонорные заместители, происходит вытеснение или арилиминной, или фенилсulfонильной групп. Если в арилиминной группе нет электроноакцепторных заместителей, то вытесняется фенилсulfонилиминная группа и образуется N,N'-диарилтиодиимид. Ароматические амины, содержащие в кольце электроноакцепторные группы, в реакцию с N-арил-N'-фенилсulfонилтиодиимидами не вступают. Интермедиатами в реакции переаминирования N,N'-диарилсulfонилтиодиимидов являются, по-видимому, диамины N-арилсulfониламино- или N-арилиминосернистых кислот [61].



5. N-Арил-N'-арилсulfенилтиодиимиды

N-Арил-N'-арилсulfенилтиодиимиды могут быть синтезированы реакцией амидов и имидов аренсulfеновых кислот с S,S-дигалоген-N-арилсulfиминами, а также с тритиазилтрихлоридом [53].

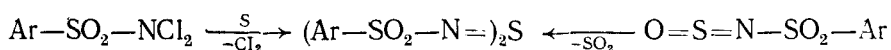


6. N-Арил-N'-арилсульфонилтиодиимиды

N-Арил-N'-арилсульфонилтиодиимиды могут быть получены либо переаминированием *бис*(фенилсульфонил)тиодиимида под действием эквимольного количества ариламина, либо реакцией S,S-дихлор-N-арилсульфонилсульфиминов с ариламинами [61, 62]. Переаминированием *бис*(фенилсульфонил)тиодиимида 2-аминопиридином получен единственный тиодиимид, содержащий у N=S=N-группы гетериальный заместитель — N-2-пиридил-N'-фенилсульфонилтиодиимид, идентифицированный в виде продукта присоединения к диеновым углеводородам [63].

7. N,N'-Диарилсульфонилтиодиимиды

Нагревание N,N-дихлораминов аренсульфонокислот с серой без растворителя сопровождается выделением хлора и с количественным выходом приводит к *бис*(арилсульфонил)тиодиимидам. Предполагается, что одним из интермедиатов этой реакции является тиоаналог нитрозосоединения $\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{S}$ [64].

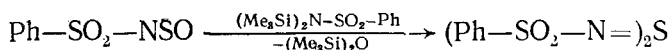


Нагревание с серой N,N-дихлорамида пентафторбензолсульфонокислоты дает, однако, соответствующий S,S-дихлорсульфимин [11].

К *бис*(арилсульфонил)тиодиимидам приводят также реакции N,N-дихлораминов аренсульфонокислот с хлоридами серы и S,S-дихлор-N-арилсульфонилсульфимины, аренсульфонамидов [64] и гексаметилдисилтиана [24] с S,S-дихлор-N-арилсульфонилсульфимины, S,S-*бис*(триметилсилил)-N-арилсульфонилсульфиминов с дихлормоносulfаном [24].

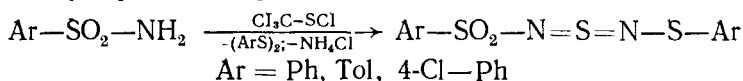
Другим путем получения *бис*(арилсульфонил)тиодиимидов является конденсация N-сульфиниларенсульфонамидов. Под действием AlCl_3 она проходит при 110—125°C, а под действием третичных аминов — при комнатной температуре, выходы *бис*(арилсульфонил)тиодиимидов почти количественные [65].

бис(Фенилсульфонил)тиодиимид получен нагреванием N-сульфинилбензолсульфонамида с N,N-*бис*(триметилсилил)бензолсульфонамидом [66].

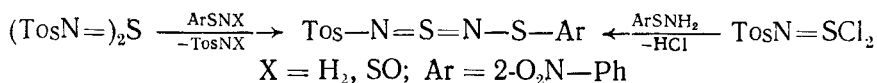


8. N-Арилсульфонил-N'-арилсульфенилтиодиимиды

N-Арилсульфонил-N'-арилсульфенилтиодиимиды образуются с низкими выходами (5—7%) при взаимодействии трихлорметилсульфенилхлорида с амидами аренсульфонокислот в кипящем тетрахлорэтилене. Основными продуктами этой реакции, механизм которой неясен, являются диарилдисульфиды и хлорид аммония [67].

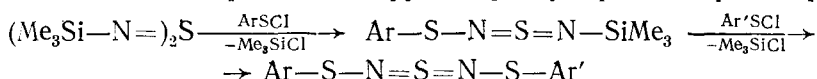


N-Арилсульфонил-N'-арилсульфенилтиодиимиды получены также переаминированием N,N'-диарилсульфонилтиодиимидов. Например, в кипящем бензоле из 2-нитробензолсульфенамида и дитозилтиодиимида с хорошим выходом образуется смешанный N-сульфонил-N'-сульфенилтиодиимид; реакция катализируется пиридином. В присутствии пиридина переаминирование дитозилтиодиимида наблюдается и при действии N-сульфиниларенсульфенамидов; однако выходы в этом случае составляют лишь 10—17%. N-Тозил-N'-2-нитрофенилсульфенилтиодиимид синтезирован из S,S-дихлор-N-тозилсульфимины и 2-нитробензолсульфенамида [68].

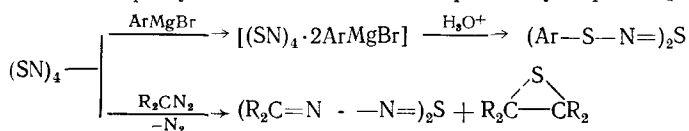


9. N,N'-Диарилсульфенилтиодиимиды

Наиболее общим методом получения *бис*(арилсульфенил)тиодиимидов является взаимодействие *бис*(триметилсилил)тиодиимида с арилсульфенилхлоридами [2]. Данный метод позволяет получать посредством двустадийной реакции и несимметричные N,N'-диарилсульфенилтиодиимиды. На первой стадии при взаимодействии *бис*(триметилсилил)тиодиимида с арилсульфенилхлоридом в молярном отношении 1 : 1 образуется N-триметилсилил-N'-арилсульфенилтиодиимид, который может быть введен в реакцию с другим арилсульфенилхлоридом [2].

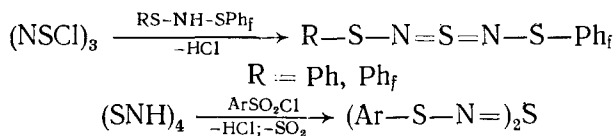


Соединения, содержащие пятичленную сера-азотную цепочку, образуются также при взаимодействии нитрида серы (SN)₄ с диазосоединениями [7, 69] и арилмагнийбромидом [70—72], однако в последнем случае основными продуктами являются диарилдисульфиды [71].



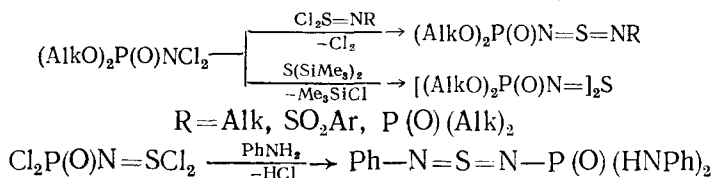
Кроме представленных выше реакций, известно еще несколько процессов, приводящих к *бис*(арилсульфенил)тиодиимидам. Так, при кипячении N-тозил-N'-2-нитрофенилсульфенилтиодиимида в смеси бензола и морфолина (катализатор) он симметризуется в *бис*(2-нитрофенилсульфенил)тиодиимид. Этот же продукт получен из S,S-дихлор-N-2-нитрофенилсульфенилсульфимина и 3-нитроанилина и из 2-нитробензолсульфенамида и дихлормоносульфана [68].

Действием тритиазилтрихлорида на N-фенилсульфенил-N-пентафторфенилсульфенил- и N,N'-*бис*(пентафторфенилсульфенил)амин получены соответственно N-пентафторфенилсульфенил-N'-фенилсульфенилтиодиимид [53] и *бис*(пентафторфенилсульфенил)тиодиимид [73]. Последнее вещество получено также из SF₆ и пентафторбензолсульфенамида [74]. *бис*(Фенилсульфенил)тиодиимид синтезирован из тиодитиазилдихлорида S₃N₂Cl₂ и фенилмагнийбромида [72]. При взаимодействии тетратиотетраимида (SNH)₄ с соответствующими аренсульфохлоридами получены *бис*(2,5-дихлорфенилсульфенил)- и *бис*(2,5,6-трихлорфенилсульфенил)тиодиимиды [75].



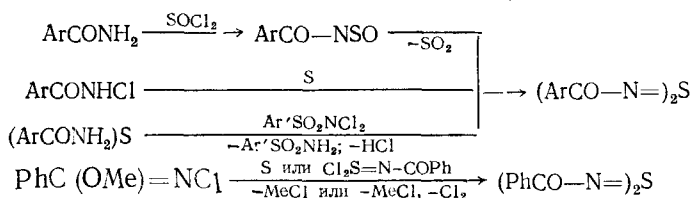
10. N-Арил-N'-фосфорилтиодиимиды

Тиодиимиды, содержащие фосфорильную группу, образуются при взаимодействии N,N-дихлораминов диалкилфосфорных кислот с S,S-дихлорсульфимином или гексаметилдисилтианом. Полагают, что одним из интермедиатов последней реакции являются тионитрозосоединения [76]. N-Фенил-N'-дианилидофосфорилтиодиимид получен реакцией анилина с S,S-дихлор-N-дихлорфосфорилсульфимином [62].

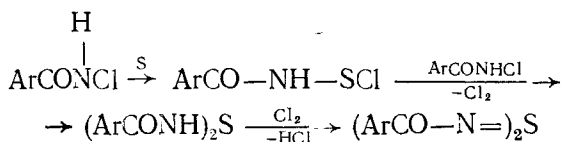


11. N,N'-Диарилтиодиимиды

К *бис*(арил)тиодиимидам приводят: а) конденсация N-сульфинилбензамидов или реакция бензамидов с тионилхлоридом; б) реакция N-хлорбензамидов с серой; в) взаимодействие N,N'-*бис*(арил)амидов сульфокислот с N,N-дихлорамидами сульфокислот. Все реакции протекают в присутствии пиридина. *бис*(Бензоил)-тиодиимид получен также при взаимодействии метилового эфира N-хлориминобензойной кислоты с серой или S,S-дихлор-N-бензоилсульфимином [77, 78].



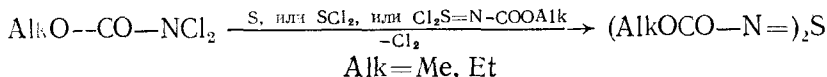
Один из механизмов, предложенных для взаимодействия N-хлорбензамидов с серой [77], включает дегидрохлорирование N-хлорбензамид пиридином и последующее взаимодействие ароилнитрена с серой. Вторым предложенный механизм показан на следующей схеме:



Взаимодействие с серой N,N-дихлорамида пентафторбензойной кислоты приводит к S,S-дихлор-N-пентафторбензоилсульфиминому [11].

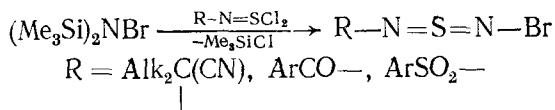
12. N,N'-Дикарбалкокситиодиимиды

бис(Карбалкокси)тиодиимиды синтезированы из N,N-дихлоруретанов при действии серы, дихлормonosульфана или S,S-дихлор-N-карбалкоксисульфиминов. Реакции легко протекают при нагревании исходных веществ без растворителя и сопровождаются выделением хлора [79].



13. N-Алкил(ацил)-N'-бромтиодиимиды

S,S-Дихлор-N-алкил(ацил)сульфимины реагируют с N-бромгексаметилдисилазаном, образуя N-алкил(ацил)-N'-бромтиодиимиды [80].



14. Соединения, содержащие в сера-азотной цепи более чем одну N=S=N-группу

При взаимодействии *бис*(триметилсилил)тиодиимидов с дихлормonosульфидом в молярном отношении 2 : 1 образуется 1,7-*бис*(триметилсилил)тритиотетранитрид, сера-азотная цепь которого состоит из двух тиодиимидных групп, связанных сульфидным мостиком [81]. Это же вещество получено при реакции тритиазилтрихлорида с гексаметилдисилазаном [31, 82]. 1,7-*бис*(Пентафторфенил)- и 1,7-*бис*(трет-бутил)тритиотетранитриды синтезированы из N,N-*бис*(триметилстаннил)пентафторанилина и S₃N₂Cl₂ [83] или из N-трет-бутил-N'-триметилсилилтиодиими-

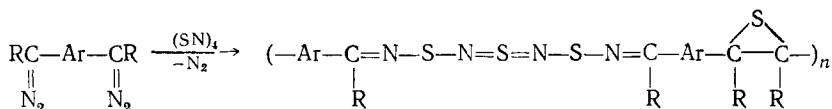
$$\begin{array}{l}
 (\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S})_2\text{S} \xrightarrow[\text{-Me}_3\text{SiCl}]{\text{SCl}_2} \\
 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \xrightarrow[\text{-HCl}]{(\text{NSCl})_3}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} (\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S})_2\text{S} \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \end{array}} \right\} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-)_2\text{S}$$

$$\text{Ph}_1-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2 \xrightarrow{\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2} (\text{Ph}_1-\text{N}=\text{S}=\text{N}-)_2\text{S}$$

$$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{Bu-mpem} \xrightarrow[\text{-Me}_3\text{SiCl}]{\text{SCl}_2} (\text{mpem-Bu-N}=\text{S}=\text{N}-)_2\text{S}$$
$$\text{Ar-S-N=S=N-SiMe}_3 \xrightarrow[\text{-Me}_2\text{SiCl}]{\text{SCl}_2} (\text{Ar-S-N=S=N-})_2\text{S}$$

15. Поли(арилентиодиимиды)

Поли(арилентинитриды) получены из нитрида серы $(\text{SN})_4$ и фенилен-бис-диазоалканов [85]. Определение молекулярной массы одного из них ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4$) показало, что он является тримером.

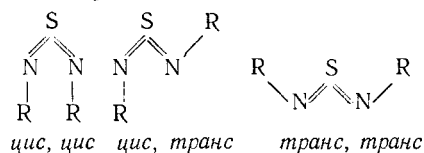


бис(Алкил)-, *бис*(арил)- и *бис*(арилсульфонил)тиодинимиды существуют преимущественно в виде *цис*, *транс*-изомеров с небольшой примесью (в растворе) *транс*, *транс*-изомеров. При включении в состав более протяженной сера-азотной цепи тиодинимидная группа сохраняется как самостоятельная структурная единица, однако молекулы *бис*(арилсульфонил)тиодинимидов имеют уже *цис*, *цис*-геометрию. Пятичленные сера-азотные цепочки в органических производных так же планарны, как «бесконечные» макромолекулы (SN)_x.

1714

1. Геометрия молекул органических тиодиимидов

Теоретически органические тиодиимиды могут существовать в виде трех геометрических изомеров:



По данным электронографии [86] и рентгенографии [86, 87], молекулы бис(метил)тиодиимида в газовой фазе, бис(*n*-толил)- и бис(тозил)тиодиимидов в кристалле имеют *цис, транс*-конфигурацию с длинами связей и величинами валентных углов, представленными в табл. 1. Длины SN-связей в данных тиодиимидах существенно ближе к значению для двойной (1,52 Å), чем для ординарной (1,74 Å) связи сера — азот. Расстояние между атомами азота исключает их валентное взаимодействие [87].

Таблица 1

Параметры молекул некоторых органических тиодиимидов $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{R}^*$

R	Длины связей, Å				Валентные углы, °		
	SN _{цис}	SN _{транс}	NR _{цис}	NR _{транс}	RNS _{цис}	RNS _{транс}	NSN
Tol	1,53	1,56	1,46	1,41	131	118	117
Tcs	1,52	1,52	1,68	1,69	125	117	115
Me	1,53	1,53	1,46	1,46	125	117	114

* По данным [86, 87].

В молекуле бис(метил)тиодиимида атомы углерода, азота и серы лежат в одной плоскости [86]. Однако анализ колебательных спектров бис(триметилсилил)тиодиимида привел авторов работы [88] к заключению, что планарная конформация $(\text{SiN}=\text{S})_2$ -фрагмента с точечной симметрией C_{2v} или C_s исключена, и наиболее вероятной является неплоская конформация с точечной симметрией C_2 [88].

Отклонение от планарности имеет место и в молекуле бис(*n*-толил)тиодиимида: в кристаллическом состоянии плоскости ароматических колец образуют с плоскостью атомов NSN диэдральные углы 21,9 и 39,9° [87]; возможно, это связано в первую очередь с особенностями кристаллической упаковки.

В растворе бис(алкил)тиодиимиды [22, 89] и бис(арил)тиодиимиды [48] по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H существуют в виде равновесной смеси *цис, транс*- и *транс, транс*-изомеров, причем первый всегда присутствует в большем количестве. В случае бис(2, 4, 6-метил)тиодиимида по стерическим причинам реализуется только *транс, транс*-изомер [48]. Энергия активации взаимопревращения изомеров бис(арил)тиодиимидов лежит в пределах 11—12 ккал/моль, а частотный фактор составляет примерно 10^{13} с^{-1} , что обычно для мономолекулярных реакций с ненапряженным переходным состоянием. Электронодонорные группы в 4,4'-положениях ароматических колец уменьшают скорость взаимопревращения изомеров. Скорости взаимных переходов изомеров у бис(алкил)тиодиимидов ниже, чем у бис(арил)производных [22, 48].

Удлинение сера-азотной цепи при переходе от бис(арил)- к бис(арилсульфенил)тиодиимидам сопровождается изменениями геометрии молекул. По рентгенографическим данным, в молекулах бис(фенилсульфенил)тиодиимида [90] и бис(4-хлорфенилсульфенил)тиодиимида [91] арилсульфенильные фрагменты расположены в *цис, цис*-положениях относительно центрального звена $\text{N}=\text{S}=\text{N}$. Рас-

стояния между атомами азота и центральным атомом серы типичны для длин двойных SN-связей и находятся в хорошем соответствии со значениями, найденными для *бис*(*n*-толил)тиодиимида (табл. 1). Расстояния между атомами азота и крайними атомами серы (1,66 Å) обычны для длин ординарных SN-связей, в которых возможно некоторое $d_{\pi} - p_{\pi}$ -перекрывание [91]. Расстояние между крайними атомами серы (3,29 Å) намного превышает длину ковалентной SS-связи, но несколько меньше суммы вандерваальсовых радиусов двух атомов серы, что может указывать на слабое взаимодействие. Валентный угол при центральном атоме серы составляет 124°, при атомах азота — 129 и 126° [91].

Наиболее характерными чертами пространственного строения молекулы *бис*(4-хлорфенилсульфенил)тиодиимида являются близкое приближение к планарности (для всей молекулы может быть принята единая плоскость со средним отклонением атомов 0,11 Å и максимальным отклонением 0,24 Å) и практическая коллинеарность осей ароматических колец (проекции линий, проходящих через атомы Cl и S каждого из 4-хлорфенилсульфенильных радикалов, на плоскость молекулы образуют между собой угол 190°) [91]. В молекуле *бис*(фенилсульфенил)тиодиимида, однако, бензольные кольца повернуты на 30,8° относительно средней плоскости атомов азота и серы [90].

Последним из открытоцепных тиодиимидов, реальная геометрия которых известна, является 1,5-бис(дифенилметиленимино)гритиодинитрид $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{CPh}_2$. Центральным атомом серы молекулы лежит на оси симметрии второго порядка; валентный угол при нем равен 124°. Заместители расположены в *цис,цис*-положениях относительно центрального звена $\text{N}=\text{S}=\text{N}$. Пять центральных атомов сера-азотной цепи лежат в одной плоскости (отклонения в пределах 0,04 Å), оставшиеся два атома азота отстоят от этой плоскости на 0,49 Å. Длины SN-связей во фрагменте $=\text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}$ соответственно равны 1,55; 1,66 и 1,69 Å; валентные углы при атомах азота центрального звена $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ составляют 126° [92, 93].

Интересно сравнить геометрию молекул органических тиодиимидов с геометрией макромолекул полимерного нитрида серы $(\text{SN})_x$, которые представляют собой цепи из чередующихся атомов серы и азота [3, 4]. Если выделить в макромолекуле $(\text{SN})_x$ произвольный фрагмент NSN, то цепь будет продолжаться в *цис,транс*-положениях, подобно тому, как в *цис,транс*-положениях относительно тиодиимидной группы расположены заместители в *бис*(алкил)-, *бис*(арил)- и *бис*(арилсульфонил)-производных. Однако длины SN-связей в $(\text{SN})_x$, которые альтернированы (1,63 и 1,59 Å), заметно превышают таковые в тиодиимидной группе. Валентные углы при атомах серы в молекуле $(\text{SN})_x$ равны 106°, что значительно меньше угла при атоме серы тиодиимидной группы. Валентные углы при атомах азота (120°) несколько больше угла при атоме азота $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -группы, связанном с *транс*-заместителем, но меньше угла при азоте, связанном с *цис*-заместителем.

2. Электронная структура молекул органических тиодиимидов

а) Данные электронной спектроскопии и квантовохимических расчетов

По данным [94, 95], He(I) фотоэлектронные спектры *бис*(алкил)тиодиимидов содержат три четких пика, отделенных от серии плохо разрешенных полос (за исключением спектра *бис*(метил)-производного, в котором разрешено пять пиков [94]). Интерпретация спектров в приближении теоремы Купманса на основании квантовохимического расчета методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ПДП/2 с включением в базис 3d-АО серы показала [94], что первый вертикальный потенциал ионизации (ПИ) соответствует удалению электрона с π -МО, построенной из d_{yz} -АО серы и p_z -АО азота. Две следующие полосы соответствуют ионизации орбиталей σ -типа, представляющих собой: пер-

Вертикальные ПИ и одноэлектронные энергии МО *бис*(алкил)тиодиимидов $(\text{AlkN})_2\text{S}^*$

ПИ, эВ				Одноэлектронные энергии МО **, эВ (Alk = Me)		Отнесение *
Me	Et	изо-Pr	трет-Бу	цис, транс	транс, транс	
9,16	8,90	8,75	8,61 (8,65)	12,37	12,25	$a_2 (a_2)$
9,86	9,62	9,43	9,06 (9,01)	13,37	13,03	$a_1 (a_1)$
10,55	10,26	10,05	9,57 (9,60)	13,58	14,15	$b_1 (b_2)$
11,91	11,62	11,34	11,10 (11,1)	14,81	14,90	$b_2 (b_1)$
12,85	12,2	11,7	11,6	16,45	16,84	b_1

* По данным [94] (в скобках — данные [95]); ** взяты с обратным знаком.

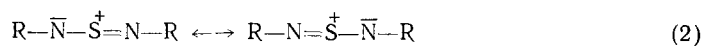
вая — симметричную комбинацию АО («неподеленных пар») азота и серы, вторая — антисимметричную комбинацию АО («неподеленных пар») азота без участия АО серы. Четвертая полоса (обычно плечо на фоне ионизации σ -остова) соответствует ионизации π -МО, построенной из p_z -АО азота и серы. Сравнение результатов расчетов методом ППДП/2 для *цис,транс*- и *транс,транс*-изомеров *бис*(метил)тиодиимида показывает некоторые различия в одноэлектронных энергиях МО при одинаковом порядке их следования [94]. Поэтому в табл. 2, суммирующей данные фотоэлектронных спектров *бис*(алкил)тиодиимидов, МО классифицированы по неприводимым представлениям точечной группы симметрии *транс,транс-бис*(метил)тиодиимида C_{2v} .

Замещение алкильных групп триметилсилильными меняет порядок МО. Интерпретация He(I) фотоэлектронного спектра *бис*(триметилсилил)тиодиимида на основании квантовохимического расчета в приближении МЧПДП с использованием теоремы Купманса показала, что три первых вертикальных ПИ ($\text{ПИ}_1=9,2$ эВ) соответствуют МО с преимущественным вкладом АО азота: несвязывающей $a_2(\pi)$ -МО, построенной из p_z -АО азота, антисимметричной (b_2) и симметричной (a_1) комбинациям АО «неподеленных пар» азота [96].

Необходимо, однако, отметить, что интерпретация фотоэлектронных спектров на основе одних лишь теоретических расчетов, особенно полуэмпирических, не является надежной и к ней следует относиться с осторожностью. Расчеты в приближении ППДП часто дают неверный порядок следования орбиталей, в частности, некоторые σ -МО помещаются выше π -МО [97].

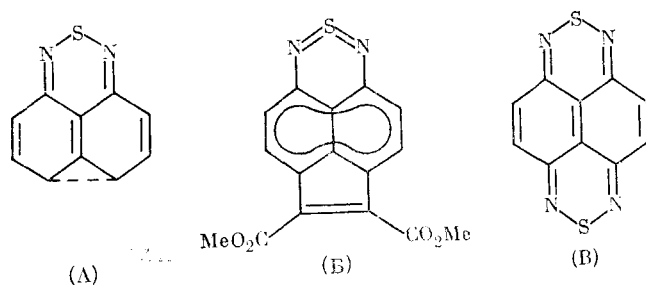
Удлинение сера-азотной цепи приводит к уменьшению величины первого ПИ. Так, в 1,7-*бис*(триметилсилил)тринитетранитриде $\text{ПИ}_1=7,85$ эВ [96].

Органические тиодиимиды, содержащие ароматические заместители, методом фотоэлектронной спектроскопии не изучались, за исключением нафто[1,8-*c,d*][1,2,6]тиадиазина, He(I), спектр которого оказался схож со спектром 2-метилнафто [1,8-*d,e*] [1, 2, 6]триазина. Большое сходство обнаружено и у электронных спектров поглощения. Интерпретация спектров, основанная на расчетах расширенным методом Хюккеля и в приближении МЧПДП/3, проведена в предположении, что полосы в электронных спектрах поглощения связаны с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, а для фотоэлектронных спектров выполняется теорема Купманса; эта интерпретация показала, что наблюдаемое сходство между спектрами обусловлено сходством структуры валентных уровней. Из этого следует, что при рассмотрении тиодиимидной группы можно пренебречь структурой с четырехвалентной серой ($-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$) и описывать ее суперпозицией структур типа (2). В терминах теории МО ЛКАО это означает, что $3d$ -АО серы не имеют значения для основного и возбужденных состояний тиодиимидной группы [98].



Можно привести, однако, несколько соображений в пользу того, что выводы, справедливые для такой системы как нафто[1,8-*c,d*][1, 2, 6]-

тиадиазин, вряд ли могут быть распространены на случай произвольно-го органического соединения с тиодиимидной группой, во всяком случае без специальных оговорок. Прежде всего следует отметить, что 3d-АО серы, которые фигурируют в полуэмпирических квантовохимических расчетах, обычно являются не более чем поправочными функциями к некорректному базису, имеющими чисто методическое значение [99], и результаты таких расчетов не могут служить надежными аргументами при решении вопроса об участии или неучастии 3d-АО серы в образовании химической связи. Эффективно участвовать в образовании химической связи 3d-АО серы способны лишь при наличии на атоме серы большого положительного заряда, причем заселенность 3d-АО обычно мала и их роль заключается не столько в повышении прочности связей, сколько в превращении несвязывающих МО в связывающие и в уменьшении разрыхляющего характера разрыхляющих МО [100]. Заряд на атоме серы нафто [1,8-с, d] [1, 2, 6]тиадиазина не известен, но в некоторых тиодиимидах (см. ниже) он достаточно велик, чтобы сделать возможным участие 3d-АО серы в связывании. Кроме того, нафто[1,8-с, d] [1, 2, 6]тиадиазин имеет ряд особенностей, заведомо отличающих его от открытоцепных тиодиимидов. В частности, для него может быть рассмотрена хиноидная структура (А) с формальной π -связью между атомами углерода в положениях 4 и 5, которая согласуется с тем, что он реагирует с дикарбметоксиацетиленом, образуя аценафто-тиадиазин (Б) посредством $[12\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения и ароматизации [101]. Вкладом этой же структуры может быть объяснено [102] положение сигнала ЯМР ^{15}N нафто [1,8-с, d] [1, 2, 6]тиадиазина в слабом поле по сравнению с сигналом бис(фенил)тиодиимида. Ближайший аналог нафто[1,8-с, d] [1, 2, 6]тиадиазина, нафто[1,8-с, d: 4,5-с', d'] бис[1, 2, 6]тиадиазин, является соединением со слабо выраженным ароматическим характером и в его основное состояние, по-видимому, вносит вклад структура (В) [103].



Методом рентгеноэлектронной спектроскопии органические соединения, содержащие тиодиимидную группу, систематически не изучались. Определение энергий связи (E_b) внутренних уровней атомов азота и серы бис(трет-бутил)тиодиимида ($E_b(S_{2p_{3/2}}) = 166,9$; $E_b(N_{1s}) = 398,4$ эВ) [95] и бис(триметилсил)тиодиимида ($E_b(S_{2p}) = 164,9$; $E_b(N_{1s}) = 397,5$ эВ) [81] показывает, что E_b для N_{1s} -уровня и, следовательно, величина эффективного заряда на атоме азота может существенно меняться в зависимости от заместителей, с которыми связана $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -группа². Это согласуется с результатами измерений величин эффективных зарядов на атомах серы органических тиодиимидов методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Величины положительных зарядов в объеме ковалентного радиуса, определенные по сдвигам SK_α -линий, меняются в пределах (единиц заряда электрона): 0,28—0,33

² Если только этот результат не связан с погрешностью в калибровке. В [95] спектр прокалиброван по точному значению $E_b(\text{C}_{1s}) = 285,0$ эВ [104]; в [81] подробности на этот счет отсутствуют. Согласно [104], приведенные в ранних работах абсолютные значения E_b , основанные на калибровке по C_{1s} -линии, должны быть увеличены на 1 эВ. Если это касается работы [81], то E_b для N_{1s} -уровня в обсуждаемых соединениях практически одинаковы.

для *бис*(арил)тиодиимидов, 0,24—0,36 для N-полифторарил-N'-арилтиодиимидов и 0,25—0,35 для *бис*(полифторарил)тиодиимидов [50]. Заряд на атоме серы в этих соединениях превышает заряд в декафтордифенилдисульфиде, рентгеноспектральное изучение которого ($SL_{II, III}$ -спектры) показало, что в образовании химической связи в нем принимают участие $3d$ -АО серы [105]. Таким образом, величины заряда на атоме серы тиодиимидной группы, связанной с арильными и (или) полифторарильными заместителями, не исключают возможности участия в химической связи $3d$ -АО серы.

Распределение $3p$ -электронов атомов серы по МО в *бис*(арил)- и N-полифторарил-N'-арилтиодиимидах (по данным SK_β -спектров) напоминает таковое в ароматических сульфидах. При переходе к *бис*(полифторарил)тиодиимидам характер распределения $3p$ -электронов серы по МО резко меняется и становится подобным распределению $3p$ -электронов серы по МО в SO_2 [50]. Такой результат интерпретирован [50] как следствие существенного ослабления эффективности p_π — p_π -взаимодействия между гетероатомом и связанным с ним полифторарильным радикалом по сравнению с арильным [106]; это свидетельствует о том, что электронная структура тиодиимидной группы весьма чувствительна к влияниям заместителей и способна заметно перестраиваться под их действием. Альтернативное объяснение состоит в возможном повышении симметрии от C_s до C_{2v} при переходе от *бис*(арил)- к *бис*(полифторарил)тиодиимидам (т. е. в переходе от *цис, транс*- к *транс, транс*-конфигурации), однако прямая структурная информация отсутствует.

Совпадение величин эффективных зарядов на атомах серы в молекулах *бис*(4-метил-2,3,5,6-тетрафторфенил)тиодиимида [50] и полимерного нитрида серы $(SN)_x$ [107] позволяет сравнить [108] SK_β -спектры этих соединений непосредственно в шкале энергий перехода. Сравнение показывает, что в коротковолновой области (~ 2468 — 2473 эВ), в которой в SK_β -спектре нитрида серы $(SN)_x$ проявляются переходы с π^* -разрыхляющих и π -связывающих МО [107], спектры схожи по форме спектральной линии и энергетическому положению структурных элементов. Из этого следует, что в *бис*(полифторарил)тиодиимидах существуют заселенные π^* -МО, разрыхляющие по связям сера — азот.

Расчеты МО *бис*(метил)тиодиимида в приближении ППДП/2 с учетом $3d$ -АО серы показывают [94], что π^* -разрыхляющая МО в этой молекуле является не занятой, а виртуальной (HВМО). Заселение разрыхляющих π^* -МО в основном состоянии может осуществиться лишь в результате взаимодействия групповых π -орбиталей NSN-фрагмента с групповыми π -орбиталями ароматических колец. На существование π -взаимодействия NSN-группы с ароматическими заместителями указывают также изменения в относительных интенсивностях и ширинах полос в SK_β -спектрах тиодиимидов с ароматическими (в том числе полифторированными) заместителями при варьировании групп, стоящих в 4,4'-положениях колец [50]. Это взаимодействие приводит к существованию ряда многоцентровых МО, охватывающих и NSN-фрагмент, и ароматические кольца, т. е. к делокализации π -связывания по всей молекуле, что внешне выражается в способности тиодиимидной группы передавать электронные влияния заместителей. Рассмотрение спектров ЯМР ^{19}F соединений $C_6F_5-N=S=N-C_6H_4-X$ [50] показало, что относительный химический сдвиг (относительно $X=H$) сигнала n -атома фтора пентафторфенильного кольца хорошо коррелирует с σ_n -константой Гаммета заместителя X.

В электронных спектрах органических тиодиимидов $R-N=S=N-R$ максимум длинноволнового поглощения претерпевает bathochromный сдвиг при переходе от алкильных или ацильных производных ($R=Alk, AlkOCO, ArSO_2$) к моно- и далее к диарилпроизводным [51]. В ряду симметричных *бис*(арил)тиодиимидов и донорные, и акцепторные заместители в 4,4'-положениях колец вызывают красный сдвиг максимума длинноволнового поглощения [51] (табл. 3). Характерная длинноволновая полоса поглощения симметричных *бис*(арил)тиодиимидов практи-

ТАБЛИЦА 3

Максимум длинноволнового поглощения в электронных спектрах некоторых органических тиодимидов $R-N=S=N-R$

R	λ_{\max} , нм (lg ϵ)	Растворитель	Ссылки
<i>мет</i> -Bu	276	*	[32]
Me ₃ Si	273 (3,4)	хлороформ	[2]
Me ₃ Si	271,5	*	[32]
Ph	410 (3,98)	этанол	[47]
Ph	418	этанол	[51]
Ph	420 (4,07)	бензол	[51]
4-O ₂ NC ₆ H ₄	431 (4,20)	бензол	[51]
4-Me ₂ NC ₆ H ₄	532 (4,50)	бензол	[51]
C ₆ F ₅	390	гексан	[49]
PhS	452	диоксан	[85]
PhS	446	ацетонитрил	[72]
Ph ₂ C=NS	508	бензол	[69]

* В газовой фазе.

чески нечувствительна к влиянию растворителей, тогда как несимметричные производные типа 4-O₂NC₆H₄N=S=NC₆H₄X-4 и C₆H₅SO₂N=S=NC₆H₄X-4 проявляют отрицательную сольватохромную [51]. Длинноволновая полоса поглощения в электронных спектрах соединений последних двух типов весьма чувствительна и к характеру заместителей в ароматических кольцах [109]. Донорные заместители X смещают максимум поглощения в сторону больших длин волн, причем величина смещения λ_{\max} (относительно λ_{\max} аналогичного соединения с X=H) для большинства X удовлетворительно коррелирует с постоянной Гаммета или постоянной Тафта. Электроноакцепторные заместители X почти не влияют на положение максимума или сдвигают его в коротковолновую сторону. На основании изложенных фактов в работе [109] сделан вывод о том, что рассматриваемая полоса, по-видимому, связана с переносом электронов не через всю π -систему молекулы, а главным образом на вакантные 3d-АО серы.

Увеличение протяженности сера-азотной цепи сопровождается bathochromным сдвигом максимума длинноволнового поглощения, что интерпретировано [2] как следствие увеличения электронной делокализации вдоль цепи. Для соединений ArSN=S=NSiMe₃ значение λ_{\max} длинноволновой полосы меняется в пределах 382—413 нм, для (ArSN=)₂S — в пределах 448—476 нм и для (ArSN=S=N)₂S — в пределах 580—587 нм. Так как электроноакцепторные заместители в арильных кольцах слегка увеличивают красный сдвиг, то делокализация π -связывания, по-видимому, охватывает и ароматические ядра [2].

Теоретическая интерпретация электронного спектра поглощения бис(фенил)тиодимидов на основании $p\pi$ -модели серы показывает, что обсуждаемые свойства этого и подобных соединений связаны с присутствием квазиполиметинового хромофора NSN, причем представление об участии 3d-АО серы не является необходимым для их понимания [110]. Длинноволновая полоса поглощения связана с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Первое возбужденное состояние бис(фенил)тиодимидов в терминах метода «молекул в молекуле» может быть описано суперпозицией локально-возбужденной (ЛВ) конфигурации тиодимидной группы и конфигурации с переносом заряда (ПЗ) от N=S=N-фрагмента к фенилу. Сравнение рассчитанных спектральных характеристик бис(фенил)- и гипотетического N-фенил-N'-гидроотиодимидов указывает на существенное значение присутствия двух фенильных заместителей в молекуле первого вещества. При рассмотрении взаимодействия между ЛВ-конфигурацией N=S=N-группы и ПЗ-конфигурацией NSN→фенил найдено, что энергетический уровень первого возбужденного состояния претерпевает рас-

щепление, вызванное ПЗ-конфигурацией с участием второго фенильного кольца [110].

Энергии электронных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в *бис*(метил)тиодиимиде, бенз-2,1,3-тиадиазоле и нафто[1,8-*c,d*][1,2,6]тиадиазине, вычисленные по данным расчета методом ППДП/2 с использованием для возбужденных состояний приближения виртуальных орбиталей, посредственно согласуются с экспериментом. Включение в базис $3d$ -АО серы понижает энергию ВЗМО, что приводит к увеличению энергии электронного перехода и ухудшению соответствия между теоретическими и экспериментальными значениями [111].

Для органических соединений, содержащих тиодиимидную группу, неэмпирические квантовохимические расчеты не выполнялись. Согласно расчету методом ППДП/2 с включением в базис $3d$ -АО серы, атом серы в *бис*(метил)тиодиимиде имеет эффективный положительный заряд 0,21 е, вызванный, как следует из анализа орбитальных заселенностей, π -связью SN [94]. По данным [112], при расчетах N,N' -диметил- и гипотетического N,N' -дигидротиодиимида методом ППДП/2 эффект включения $3d$ -АО серы в базис выражается преимущественно в приведении длин SN-связей в хорошее соответствие с экспериментальными значениями и в стабилизации планарной конформации посредством так называемого π' -связывания. Включение $3d$ -АО серы в базис не влияет на симметрию ВЗМО и НВМО тиодиимидов, однако на симметрии ВЗМО сказывается геометрическая изомерия [113].

Распределение электронной плотности в пределах NSN-фрагмента *бис*(фенил)тиодиимида, согласно расчету в приближении ППДП/2 без учета $3d$ -АО серы [110], илидоподобное, но со значительной степенью SN-двоесвязности, что может быть передано суперпозицией структур (2), а валентное состояние атома серы — промежуточное между состоянием в тиокарбонильной группе и в молекуле тиофена. По отношению к фенильному кольцу тиодиимидная группа в основном состоянии молекулы является слабым π -донором [110].

Согласно этому же расчету [110], порядок π -связи SN в *бис*(фенил)тиодиимиде составляет 0,659. Изучение порядков π -связей в *бис*(метил)тиодиимиде и таких гетероциклах, содержащих $N=S=N$ -группу, как нафто[1,8-*c,d*][1,2,6]тиадиазин, бенз-2,1,3-тиадиазол и 2,1,3-тиадиазол, в приближении ППДП/2 с включением и без включения $3d$ -АО серы в базис показывает, что хотя в 2,1,3-тиадиазоле существует определенная степень SN-двоесвязности (порядок π -связи SN равен 0,428 или 0,379; здесь и далее первое значение получено с учетом $3d$ -АО серы), но его строение лучше описывается формулой с двухвалентной серой. При переходе к бенз-2,1,3-тиадиазолу SN-двоесвязность возрастает, но порядок π -связи SN (0,542 и 0,481) все же ниже, чем в нафто[1,8-*c,d*][1,2,6]-тиадиазине (0,641 и 0,647), в котором он почти совпадает с порядком π -связи в *бис*(метил)тиодиимиде (0,651 при учете $3d$ -АО серы). Последнее обстоятельство может быть интерпретировано как свидетельство в пользу тиодиимидного, с четырехвалентной серой, строения нафто[1,8-*c,d*][1,2,6]тиадиазина. При включении $3d$ -АО серы в базис порядок π -связей SN в этом соединении не меняется, из чего следует, что само по себе четырехвалентное состояние серы еще не свидетельствует, как обычно считают, об участии $3d$ -АО серы в связывании [113]. Действительно, π -связь в органических тиодиимидах, как и в других гетерокумуленах, содержащих четырехвалентную серу, может быть описана с помощью МО аллильного типа [1], построенных в случае тиодиимидов из p -АО атомов азота и серы, ориентированных перпендикулярно плоскости молекулы.

б) Данные колебательной спектроскопии

Специальные исследования [77, 114, 115] для тиодиимидов, обогащенных изотопом ^{15}N , показывают, что частоты валентных колебаний связей SN весьма чувствительны к характеру заместителей, с которыми

связана тиодиимидная группа (табл. 4), однако общие закономерности установить трудно. Так, при переходе от *бис*(алкил)- к *бис*(арил)тиодиимидам частота валентного симметричного колебания ν_{NS} понижается, а антисимметричного — растет [114]. Значение $\nu_{\text{as}}(\text{SN})$ для *бис*(бензоил)тиодиимида лежит в интервале значений для *бис*(арил)тиодиимидов, тогда как $\nu_{\text{s}}(\text{SN})$ бензоильного производного имеет величину, гораздо большую, чем у арильных производных (табл. 4). При переходе от *бис*(арил)- к *бис*(полифторарил)тиодиимидам частоты валентных колебаний связи SN растут, что, по-видимому, свидетельствует о повышении силовых постоянных и порядков SN -связей в последних вследствие ослабления p_{π} - p_{π} -взаимодействия между NSN и полифторарильной группой по сравнению с арильной [115].

ТАБЛИЦА 4

Частоты колебаний (см^{-1}) тиодиимидной группы соединений $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{R}$

R	$\nu_{\text{as}}(\text{SN})$		$\nu_{\text{s}}(\text{SN})$		$\delta(\text{NSN})$		Ссылки
	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
Alk	1192—1218	1189—1216	1055—1096	1056—1082	—	—	[114]
Me_3Si	1261	1261	1140	1140	435	436	[88]
Ar	1252—1300	1250—1293	958—980	960—984	778—804	792—804	[114]
Ar_f	1445*	1430—1450	**	1160—1205	845—855	854—862	[115]
PhCO	1275	—	1170	—	—	—	[77]

* Положение полосы трудно определить из-за перекрывания с полосами полифторарильной группы [115].

** Отсутствует в ИК-спектре [115].

При возбуждении КР-спектра *бис*(*n*-толил)тиодиимида излучением с длиной волны 458 нм (максимум длинноволнового поглощения в электронном спектре этого вещества лежит при 434 нм [51]) происходит резонансное увеличение интенсивности всех полос в области 700—1400 см^{-1} , что указывает на наличие эффективной делокализации π -связывания в молекуле. Наибольшее увеличение интенсивности имеет место для полос $\nu_{\text{s}}(\text{SN})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PhN})$; это свидетельствует о том, что длинноволновое поглощение в электронном спектре *бис*(*n*-толил)тиодиимида связано с переходом, который сопровождается значительным перераспределением заряда между $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -группой и ароматическими кольцами [114]. Такое наблюдение хорошо согласуется с результатами теоретической интерпретации электронных спектров *бис*(арил)тиодиимидов [110] (см. предыдущий раздел).

В ИК-спектрах соединений $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ -4 электронодонорные заместители X уменьшают частоту валентного симметричного колебания нитрогруппы, а электроноакцепторные ведут себя по-разному — либо уменьшают, либо увеличивают частоту, причем значение $\Delta\nu$ никак не коррелирует с постоянной Тафта. Из этого сделан вывод [109] об отсутствии непосредственной передачи эффекта сопряжения заместителя X во второе кольцо через тиодиимидную группу, и о том, что такого рода взаимодействие ограничивается лишь атомом серы.

Исходя из зависимости между частотой валентного антисимметричного колебания нитрогруппы и константой σ_n^0 , по данным ИК-спектров *бис*(4-нитрофенил)- и *N*-бензоил-*N'*-4-нитрофенилтиодиимида определены значения σ_n^0 для групп $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{S}=\text{N}-$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{S}=\text{N}-$, составившие соответственно 0,2 и -0,3; из этого следует, что по отношению к бензоильному кольцу первая группа является акцепторной, а вторая — донорной [78].

На основании того, что средняя частота валентных колебаний группы SO_2 чувствительна преимущественно к *I*-эффектам, по ИК-спектру *N*-фенил-*N'*-фенилсульфонилтиодиимида оценивалось индуктивное влияние группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{S}=\text{N}-$ [78]. Для $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ принимались значения 1164 и 1248 см^{-1} соответственно. Значение $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)=1164 \text{ см}^{-1}$

согласуется с данными других работ, в которых изучались ИК-спектры N-арил-N'-арилсульфонил- или бис(арилсульфонил)тиодиимидов [65, 109], тогда как значение $\nu_{as}(\text{SO}_2) = 1248 \text{ см}^{-1}$ с ними расходится. Согласно [65], в ИК-спектрах тиодиимидов вида $(\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{S})_2$ значение $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ лежит в интервале $1340\text{—}1355 \text{ см}^{-1}$, а по данным [109], к $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ в ИК-спектре N-фенил-N'-фенилсульфонилтиодиимида относится полоса при 1330 см^{-1} . Это обстоятельство делает спорным вывод авторов работы [78] о том, что $\sigma_i \approx 0,2$ для группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{S}=\text{N}$.

Колебательные спектры соединений с более длинной сера-азотной цепью, чем $\text{N}=\text{S}=\text{N}$, систематически не изучались. Если из ИК-спектра бис(трифторметилсульфенил)тиодиимида исключить известные групповые частоты фрагмента $\text{F}_3\text{CS}-$, то для $\nu_{as}(\text{NSN})$, $\nu_s(\text{NSN})$ и $\delta(\text{NSN})$ остаются значения 940 , 651 и 503 см^{-1} соответственно [116]. Объяснение столь сильного понижения частот основано на представлении о пульсации всего SNSNS-фрагмента, в котором вследствие большого различия масс колеблется главным образом азот, а π -электронная система центральных (кратных) SN-связей распространена на весь сера-азотный скелет, что выравнивает порядки связей до значения 1,5. Аналогично объяснено [2] значительное понижение частоты $\nu_{as}(\text{SN})$ при переходе от $\text{ArSN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ (ν_{as} $1194\text{—}1202 \text{ см}^{-1}$) к $(\text{ArSN}=\text{S})_2$ (ν_{as} $1138\text{—}1146 \text{ см}^{-1}$) и $(\text{ArSN}=\text{S}=\text{N})_2$ (ν_{as} $1080\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$). Альтернативное объяснение связано с возможной разницей в геометрии молекул: если бис(арилсульфенил)тиодиимиды имеют *цис,цис*-геометрию, то N-арилсульфенил-N'-триметилсилилтиодиимиды — скорее всего *цис,транс*-геометрию [2].

Представление о понижении частоты SN-колебаний как следствии увеличения электронной делокализации в сера-азотной цепи с ростом ее длины выглядит привлекательно, но, по-видимому, плохо согласуется со структурными данными. При переходе от бис(арил)- к бис(арилсульфенил)тиодиимидам длина связей в центральном $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -звене практически не меняется, а полная выровненность π -связывания, предполагавшаяся в [116], отсутствует (см. выше, с. 1398).

в) Данные спектроскопии ЯМР ^{15}N

В настоящем разделе все химические сдвиги, приведенные в оригинальных работах относительно разных стандартов, пересчитаны для нитрометана; положительные значения соответствуют сдвигам в сильное поле.

Сигнал ЯМР ^{14}N бис(фенил)тиодиимида (раствор в эфире) лежит при ~ 72 м. д. [117], тогда как сигнал ЯМР ^{15}N по данным [102] — при ~ 114 м. д. (раствор в ДМСО) [102]. Известно, что в пределах экспериментальной ошибки химические сдвиги одинаковы для ядер ^{14}N и ^{15}N , если спектры записаны в идентичных условиях [118]. Расхождение в данных работ [102] и [117] слишком велико, чтобы быть вызванным разницей в растворителе, и одно из приведенных в них значений химического сдвига азота в бис(фенил)тиодиимиде явно ошибочно. Так как известно [119—121], что некоторые тиодиимиды вступают во взаимодействие с ДМСО, то результат работы [117] представляется нам более надежным.

Сравнение с ближайшими аналогами, N-сульфинилариламинами, показывает, что сигналы ЯМР азота в спектрах бис(арил)тиодиимидов лежат в несколько более сильном полс. Например, сигнал ЯМР ^{14}N для бис(фенил)тиодиимида сдвинут в сильное поле относительно сигнала N-сульфиниланилина на ~ 18 м. д. [117, 122]. Интересно отметить, что химический сдвиг сигнала ЯМР ^{14}N в спектре бис(фенил)тиодиимида совпадает с таковым для пиримидина [117].

Переход от бис(фенил)тиодиимида к N-пентафторфенил-N'-фенил- и далее к бис(пентафторфенил)тиодиимиду сопровождается смещением сигнала ЯМР ^{15}N в сильное поле [50]. Аналогичное смещение при переходе от углеводородных аналогов к перфторированным производным

наблюдается и для многих других классов ароматических азотсодержащих соединений [50, 123, 124]. Сопоставление данных спектроскопии ЯМР ^{15}N и SK_β -спектров тиодиимидов показывает, что на химический сдвиг сигнала азота влияют в первую очередь изменения в характере взаимодействия атома азота с ароматическими кольцами, а не с атомом серы [50]. Согласно расчету в приближении ПДП/2 [110] и данным ЯМР ^{13}C [125], тиодиимидная группа является донорной по отношению к бензольному кольцу ($\sigma^+ = -0,1$ для группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}=\text{S}=\text{N—}$ [125]). Поэтому ослабление $p_\pi\text{—}p_\pi$ -взаимодействия NSN-группы и ароматических колец при переходе от бис(арил)- к бис(полифторарил)тиодиимидам [50, 115] ведет к повышению π -электронной плотности на атомах азота. Увеличение электронной плотности (отрицательного заряда) на атоме азота приводит к уменьшению абсолютной величины парамагнитного члена в выражении для константы экранирования и, тем самым, к увеличению экранирования и смещению сигнала ЯМР ^{15}N в сильное поле [118].

Кроме эффективного заряда атома химические сдвиги азота зависят от средней энергии ΔE таких электронных возбуждений, которые при описании электрона точечным зарядом соответствуют его циркуляции вокруг ядра. При этом, чем меньше ΔE , тем больше дезэкранирование. Величину ΔE можно оценить по энергии длинноволновых полос в электронных спектрах поглощения, связанных с $n\rightarrow\pi^*$ - и $\pi\rightarrow\pi^*$ -переходами [123]. Дополнительная стабилизация σ -МО плоских молекул или групп относительно π -МО при полном замещении атомов водорода фтором («перфтор-эффект») приводит в электронных спектрах поглощения к голубому сдвигу полос, обусловленных $\sigma\rightarrow\pi^*$ - и $n\rightarrow\pi^*$ -возбуждениями [123, 126]. При переходе от бис(фенил)- к бис(пентафторфенил)тиодиимиду длинноволновая полоса поглощения в электронном спектре смещается в сторону меньших длин волн (табл. 3). Эта полоса обычно сопоставляется с $\pi\rightarrow\pi^*$ -возбуждениями [110, 111], однако в бис(арил)- и бис(полифторарил)тиодиимидах она довольно широка и, по-видимому, может маскировать полосу, связанную с $n\rightarrow\pi^*$ -возбуждениями. Если это действительно так, то при переходе от бис(фенил)- к бис(пентафторфенил)тиодиимиду ΔE растет, что также приводит к смещению сигнала ЯМР ^{15}N в сильное поле.

г) Данные других методов

Из данных спектроскопии ЯМР ^{19}F тиодиимидов, содержащих пентафторфенильный заместитель, вычислены [127] значения констант σ_R^0 и σ_I , представленные в табл. 5.

Соединения типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{X-4}$, $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{X-4}$, $(\text{ArN}=\text{})_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{S}=\text{NAr}$ изучали методом дипольных моментов [78, 109]. Результаты интерпретировали в предположении, что молекулы находятся либо в *цис,цис*-конфигурациях [109], либо в *транс,транс*-конфигурациях [78]. Однако тиодиимиды с ароматическими заместителями в растворе существуют в виде равновесной смеси *цис,транс*- и *транс,транс*-изомеров, с преобладанием *цис,транс*-изомера [48]. Данное обстоя-

ТАБЛИЦА 5

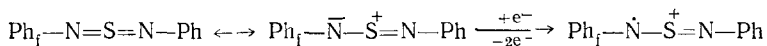
Константы σ_R^0 и σ_I сложных заместителей R, содержащих тиодиимидную группу *

R	σ_R^0	σ_I	R	σ_R^0	σ_I
$\text{C}_6\text{F}_5\text{NSN}$	-0,03	-0,16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SNSNS}$	0,01	0,17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NSN}$	-0,11	-0,14	$\text{C}_6\text{F}_5\text{SNSNS}$	0,02	0,22
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SNSN}$	-0,21	-0,10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SNSNS}$	-0,03	0,13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SNSN}$	-0,16	-0,04	<i>трем</i> -BuNSN	-0,48	0,73
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SNSNS}$	0,10	-0,08			

* По данным [127].

ятельство ставит под сомнение выводы [78, 109], основанные на изучении дипольных моментов.

В масс-спектре N-пентафторфенил-N'-фенилтиодиимида пики ионов $C_6F_5N^+$ и $C_6H_5NS^+$ доминируют над пиком иона $C_6F_5NS^+$. Подобная фрагментация объяснена сильным поляризующим действием пентафторфенильной группы, приводящим к ослаблению одной из сера-азотных связей в соответствии со схемой [128]:



IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Наиболее характерными реакциями органических соединений, содержащих тиодиимидную группу, являются взаимодействие с нуклеофильными реагентами и циклоприсоединение. Реакционная способность фрагмента $N=S=N$ существенно зависит от характера связанных с ним радикалов и, как правило, понижается с понижением электроотрицательности последних. Согласно теории граничных орбиталей, при реакциях нуклеофилов с электрофилами (в данном случае, с тиодиимидами) наиболее важное значение имеет взаимодействие ВЗМО нуклеофила с НВМО электрофила [129]. Однако возбужденные состояния молекул органических тиодиимидов практически не изучены. В связи с этим определенные заключения об истинных механизмах многих реакций с их участием в настоящее время вряд ли возможны. В частности, не исключено, что не все реакции с формально нуклеофильными реагентами действительно включают нуклеофильную атаку атома серы тиодиимидной группы. Весьма вероятно, что многие реакции тиодиимидов протекают с промежуточным участием тионитрозосоединений.

На большом количестве примеров показано [130], что химические свойства органических тиодиимидов близки к таковым двуокиси серы и N-сульфиниламинов. На первый взгляд это вполне естественно, так как и тиодиимиды, и N-сульфиниламины являются аза-аналогами SO_2 . С другой стороны, показано, что величины положительных зарядов на атомах серы и распределение 3p-электронов серы по МО заметно различаются для SO_2 , N-сульфинилариламинов и тиодиимидов с ароматическими заместителями у азота [131]. Исходя из этого, можно думать, что свойства возбужденных состояний также могут различаться, и следует ожидать некоторых различий в реакционной способности. Последние действительно существуют. Например, если *трис*(триметилстаннил)амин присоединяется к *бис*(пентафторфенил)тиодиимиду [132], то с N-сульфинилпентафторанилином он образует N,N-*бис*(триметилстаннил)пентафторанилин и триметилстаннилтионилимид [83].

1. Термолиз

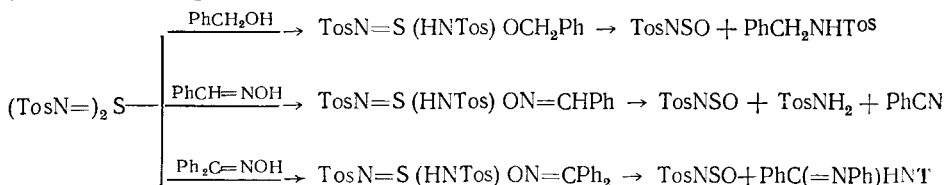
бис(Метил)тиодиимид медленно разлагается уже при комнатной температуре [16, 17]. *трет*-Алкильные производные более устойчивы. При пиролизе *бис*(*трет*-бутил)тиодиимида при 265° С с выходом 60% образуется изобутилен. Реакция, по-видимому, является согласованной. Пиролиз *бис*(фенил)тиодиимида при 200° С дает азобензол с выходом 66% [133]. Предполагается, что эта реакция протекает с участием тиадиазинового интермедиата [113]. Термолиз *бис*-[2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метилфенил]тиодиимида в кипящем бензоле ведет к соответствующему ариламину и бензтиазолу [59].

2. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами

Все органические тиодиимиды склонны к гидролизу; его продуктами являются соответствующие амины или амиды и диоксид серы. Исключение составляют *бис*(арилсульфенил)тиодиимиды, гидролиз которых приводит к арилмеркаптанам, диоксиду серы и аммиаку [134]. Гидролитическая устойчивость тиодиимидов понижается с ростом электроноакцепторных свойств заместителей у $N=S=N$ -группы. Так, *бис*(арилсуль-

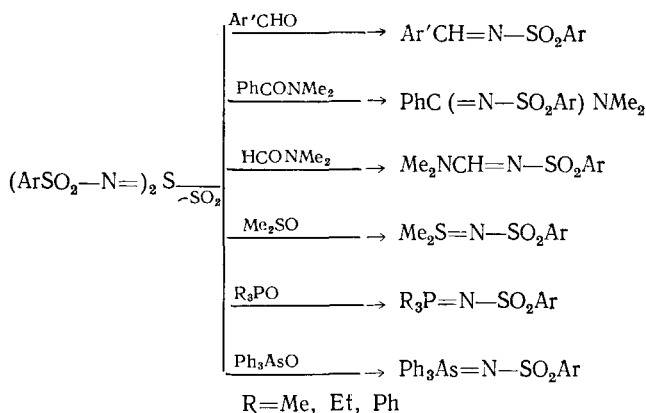
фонил)- и *бис*(карбалкокс)тиодиимиды легко гидролизуются уже атмосферной влагой [64, 79], а *бис*(пентафторфенил)тиодиимид в равных условиях гидролизуетсa более чем на порядок быстрее *бис*(4-хлорфенил)тиодиимидa [49].

При взаимодействии *бис*(фенилсульфонил)тиодиимидa с алифатическими спиртами получают эфиры *N,N'*-*бис*(фенилсульфонил)амидоиминосернистой кислоты [135]. Аналогично взаимодействует *бис*(тозил)тиодиимид с бензиловым спиртом и с оксимами. В этом случае образующиеся эфиры неустойчивы и распадаются, давая конечные продукты реакции [136].

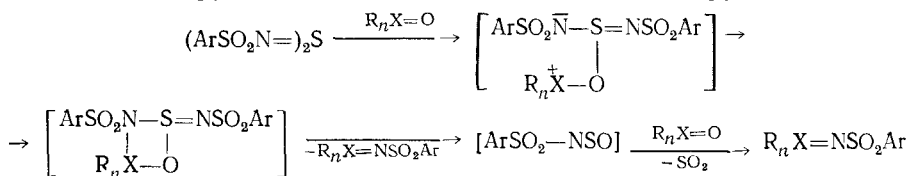


Как с нуклеофильными реагентами *бис*(тозил)тиодиимид взаимодействует и с алифатическими сульфидами, в том числе циклическими. Продуктами являются соответствующие *S,S*-диалкил-*N*-тозилсульфимины и элементарная сера [137].

бис(Арилсульфонил)тиодиимиды реагируют с соединениями, содержащими связь $\text{O}=\text{X}$ ($\text{X}=\text{C}, \text{S}, \text{P}, \text{As}$) [120].



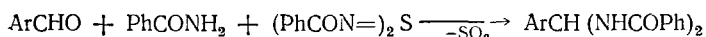
Аналогично с диметилсульфоксидом реагирует и *бис*(бензоил)тиодиимид [121]. Взаимодействие начинается, по-видимому, с нуклеофильной атаки атома O группы $\text{O}=\text{X}$ на атом S тиодиимидной группы.



В тех случаях, когда образующийся в качестве интермедиата *N*-сульфиниламин не реагирует с кислородсодержащим соединением, реакция останавливается на первой стадии. Например, при взаимодействии *N*-фенил-*N'*-фенилсульфенилтиодиимидa с диметилсульфоксидом образуются *S,S*-диметил-*N*-фенилсульфенилсульфимин и *N*-сульфиниланилин [120]. К подобным продуктам, *S,S*-дизамещенным *N*-тозилсульфиминам и *N*-сульфинил-*n*-толуолсульфонамиду, приводит реакция *бис*(тозил)тиодиимидa с сульфоксидами. Конверсия хиральных сульфоксидов в сульфимины в разных растворителях осуществляется по разным механизмам. В пиридине при 0°C реакции тримолекулярны и проходят с обращением конфигурации у атома серы; в бензоле реакции проходят с сохранением конфигурации и являются бимолекулярными [119].

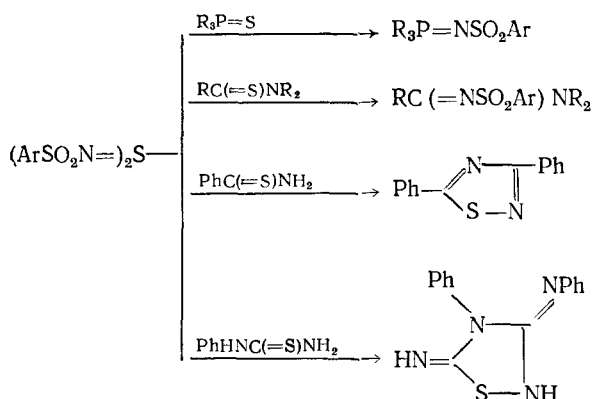
Реакционная способность тиодиимидов по отношению к соединениям со связью $O=X$ падает с уменьшением электроотрицательности заместителей у азота. Так, *бис*(арил)тиодиимиды, содержащие нитрогруппы или атомы хлора, в 4,4'-положениях колец, реагируют с альдегидами аналогично *бис*(арилсульфонил)-производным, тогда как *бис*(фенил)-тиодиимид и *бис*(арил)тиодиимиды, содержащие электронодонорные заместители, не реагируют с альдегидами, сульфоксидами и окисями фосфинов [120].

бис(бензоил)тиодиимид с ароматическими альдегидами не реагирует. Однако в присутствии бензамида реакция идет очень легко с образованием *N,N'*-*бис*-ароиламида. Тиодиимид является одновременно водоотнимающим средством и дополнительным источником амида [121].



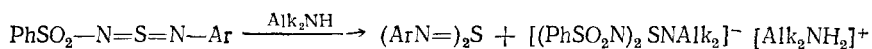
С трихлорацетальдегидом *бис*(бензоил)тиодиимид взаимодействует с образованием *N,N'*-диацетилхлоральмида. Реакция в присутствии хлористого алюминия приводит к *N*-бензоилхлоральмину [121].

Тиоокиси фосфинов и диалкилтиоамиды карбоновых кислот реагируют с *бис*(арилсульфонил)тиодиимидами подобно соответствующим кислородсодержащим соединениям с образованием фосфазосоединений или амидинов. Тиобензамид и фенилтиомочевина при взаимодействии с *бис*-(арилсульфонил)тиодиимидами превращаются в производные 1,2,4-тиадиазола или 1,2,4-тиадиазолидина [120].

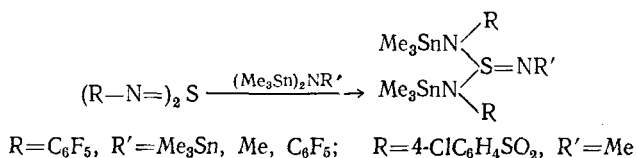


При нагревании *бис*(арилсульфонил)тиодиимидов с бензойным или фталевым ангидридом получены *N,N*-дibenзоиларилсульфамиды и арилсульфонилфталимиды соответственно [120].

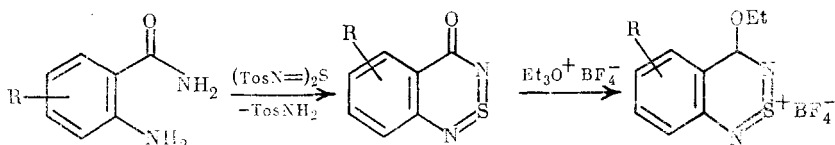
С диалкиламинами *бис*(фенилсульфонил)тиодиимид образует диалкиламмониевые соли. На первой стадии, вероятно, образуются *N,N*-диалкиламиды *N',N''*-*бис*(фенилсульфонил)амидоиносернистой кислоты, которые обладают кислыми свойствами и реагируют со второй молекулой диалкиламина [135]. *N*-фенилсульфонил-*N'*-арилтиодиимиды в присутствии вторичных аминов симметризируются; симметризация сопровождается образованием диалкиламмониевых солей из *бис*-фенилсульфонильного производного [135].



трис(Триметилстаннил)амин и некоторые его производные присоединяются к *бис*(полифторарил)- и *бис*(арилсульфонил)тиодиимидам в эквимольном соотношении [132].

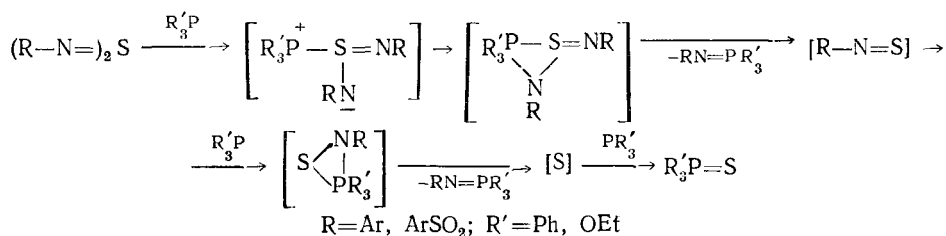


Взаимодействие тиодиимидов с ароматическими аминами рассмотрено выше (см. гл. II). Реакция *бис*(фенилсульфонил)тиодиимида с *о*-фенилендиамином приводит к бенз-2,1,3-тиадиазолу [61]. Замещенные 2-аминобензамиды взаимодействуют с *бис*(тозил)тиодиимидом, образуя циклические продукты, алкилирование которых дает соли бензо-2,1,3-тиадазиния [138].

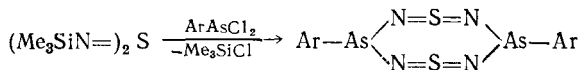


бис(Арилсульфонил)- и *бис*(арил)тиодиимиды реагируют с фосфинами и фосфитами. Взаимодействие *бис*(арилсульфонил)тиодиимидов и содержащих в кольце акцепторные заместители *бис*(арил)тиодиимидов с трифенилфосфином приводит к трифенилфосфинсульфиду и фосфазосоединениям [120]. Аналогично, *N*-*трет*-бутил-*N'*-триметилсилилтиодиимид при нагревании с трифенилфосфином медленно разлагается на соответствующие иминофосфораны и фосфинсульфид [33]. Реакционная способность тиодиимидов по отношению к фосфинам уменьшается с уменьшением электроотрицательности радикалов у атомов азота. Так, трифенилфосфин с *бис*(арилсульфонил)тиодиимидами реагирует экзотермически, а с *бис*(4-нитрофенил)тиодиимидом — лишь при нагревании. *бис*(Арил)-тиодиимиды, содержащие электронодонорные заместители, с трифенилфосфином не реагируют [120].

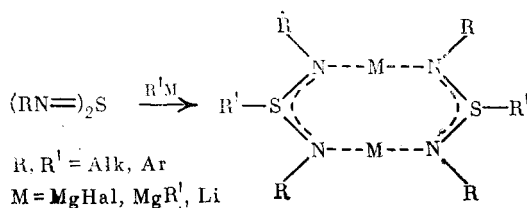
Взаимодействие *бис*(арилсульфонил)- и *бис*(арил)тиодиимидов с фосфитами сопровождается образованием тиофосфатов и фосфазосоединений [43, 120]. По-видимому, начальная стадия реакции *бис*(арилсульфонил)- и *бис*(арил)тиодиимидов с фосфинами и фосфитами заключается в нуклеофильной атаке атома фосфора на серу [43, 120]:



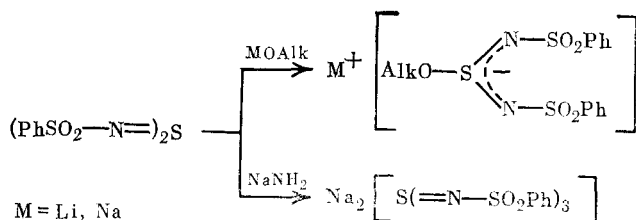
Реакция трифенилфосфина с *бис*(бензоил)тиодиимидом протекает иначе и приводит к бензонитрилу, элементарной сере и окиси трифенилфосфина [121]. Взаимодействие *бис*(триметилсилил)тиодиимида с фенил- и мезитилдихлорарсинами приводит к соответствующим дитиатетраазадиарсоцианам [139].



Магний и литийорганические соединения количественно присоединяются к *бис*(алкил)- и *бис*(арил)тиодиимидам. Эта реакция положена в основу удобного метода количественного анализа металлорганических соединений [140].

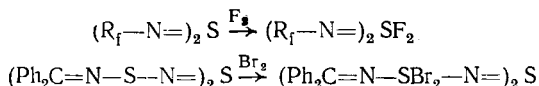


бис(Арилсульфонил)- и *бис*(трифторметилсульфонил)тиодиимиды реагируют с алкогелятами натрия и лития, образуя устойчивые соли, анионы которых по данным рентгеноструктурного анализа содержат трехкоординированный атом серы. Аналогично протекает взаимодействие с сухим CsF. При действии амида натрия на *бис*(фенилсульфонил)тиодиимид образуется устойчивая соль, содержащая *трис*(фенилсульфонилимидо)сульфит-анион [141].



3. Взаимодействие с электрофильными реагентами

При взаимодействии тиодиимидов со фтором получены S,S-дифторпроизводные [142]. Бромирование 1,5-*бис*(дифенилметиленамино)тритиодинитрида проходит, по-видимому, в 1,5-положения сера-азотного фрагмента [69].

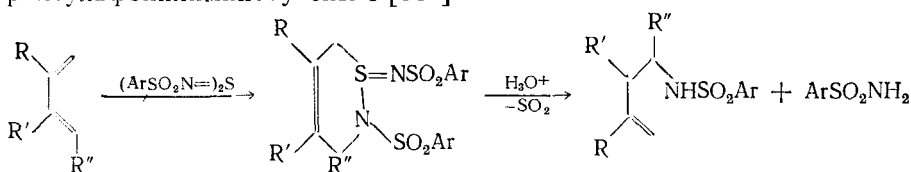


С димером триметилалюминия *бис*(арил)тиодиимиды образуют комплексные соединения вида $\{\text{Me}_2\text{Al}[\text{ArNS}(\text{Me})\text{NAr}]\}_2$, в которых метилирован атом серы [143].

4. Реакции циклоприсоединения

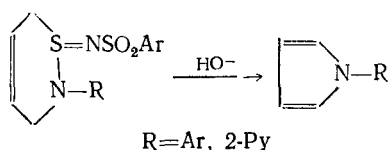
Органические тиодиимиды способны к реакциям $[4\pi+2\pi]$ - и $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения. Первые представлены 1,4-циклоприсоединением к 1,3-диенам и 1,3-циклоприсоединением к дифенилкетену, вторые — 1,2-циклоприсоединением гетерокумуленам и олефинам.

бис(Арилсульфонил)тиодиимиды при комнатной температуре экзотермически реагируют с 1,3-диенами, образуя 1-арилсульфонилимино-2-арилсульфонил-3,6-дигидро-1,2-тиазины [64, 65, 144]. Кислотный гидролиз продуктов присоединения дает арилсульфамиды, диоксид серы и арилсульфонилиминобутены-3 [144].



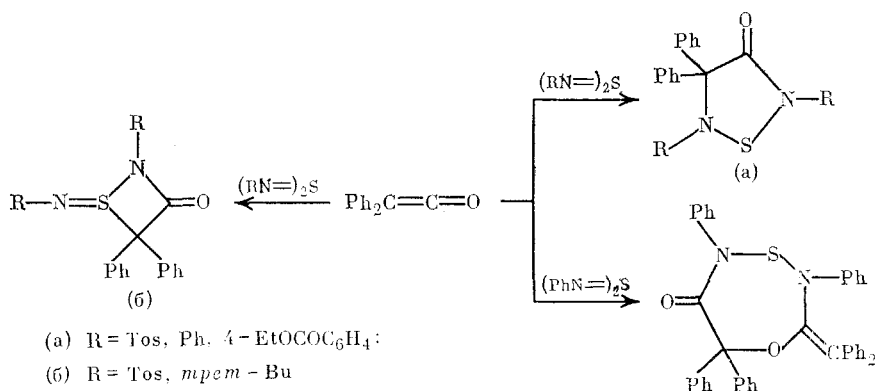
Аналогично реагируют с диенами *бис*(карбалкоксо)- и *бис*(арил)тиодиимиды [77, 79].

Несимметричные тиодиимиды, имеющие неэквивалентные SN-связи, например, N-алкил- и N-арил(гетарил)-N'-арилсульфонилтиодиимиды, реагируют лишь по SN-связи, удаленной от сульфониальной группы [63, 80, 145]. Кислотный гидролиз тиазинов протекает так же, как для 2-арилсульфонил- и 2-карбалкоксопроизводных, но обработка спиртовым раствором щелочи 1-арилсульфонилимино-2-арил(гетарил)-3,6-дигидро-1,2-тиазинов позволяет получать N-арилпирролы [145] и 2(1-пирролил)пиридины [63].

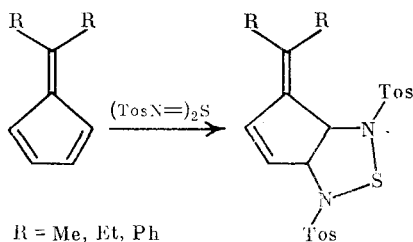


Скорость реакции тиодиимидов с 1,3-диенами зависит от характера заместителя у азота. Если *бис*(арилсульфонил)тиодиимиды реагируют с выделением тепла, то *N*-арил-*N'*-арилсульфонилтиодиимиды — только при нагревании. Электроноакцепторные заместители в арильном радикале ускоряют реакции, электронодонорные — замедляют [145]. *бис*(Алкил)-, *бис*(арил)-, *N*-бром-*N'*-алкил- и *N*-фенилсульфенил-*N'*-фенилсульфонилтиодиимиды в реакции циклоприсоединения с 1,3-диенами не вступают [18, 68, 80].

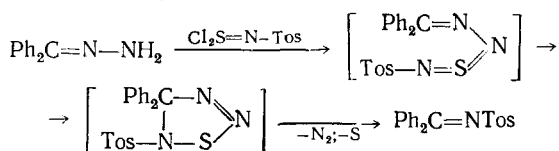
С дифенилкетеном *бис*(тозил)-, *бис*(фенил)- и *бис*(4-карбэтоксицефил)тиодиимиды при 70—80° С дают продукты 1,3-циклоприсоединения с восстановлением S(IV) до S(II)—3,3-дифенил-2,5-диарил(диарилсульфонил)-1,2,5-тиадиазолидоны-4 [146—148]. При температуре —15÷0° С реакция дифенилкетена с *бис*(тозил)тиодиимидом и *бис*(трет-бутил)тиодиимидом протекает как 1,2-циклоприсоединение [146, 148], а с *бис*(фенил)тиодиимидом при 6—8° С образуется пергидро-2-дифенилметилена-3,5,7,7-тетрафенил-1,4,3,5-оксатиадизепин-6-он, строение которого подтверждено рентгенографически [148].

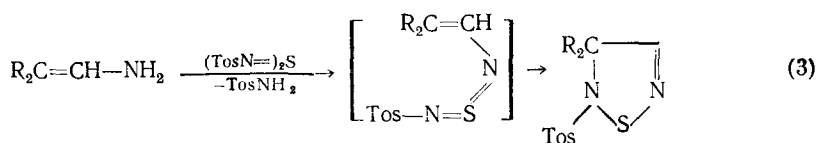


С дихлоркетеном *бис*(трет-бутил)тиодиимид при 70° С образует продукт 1,2-циклоприсоединения [149]. С *бис*(трифторметил)тиокетеном *бис*(алкил)- и *бис*(арил)тиодиимиды реагируют с образованием соответствующих кетениминов. Никаких данных о механизме не получено, однако не исключено, что реакция протекает через пяти- или четырехчленные циклы — продукты первоначального циклоприсоединения тиодиимида [150]. С 6,6-дизамещенными фульвенами *бис*(тозил)тиодиимид при —10÷—15° С вступает в реакцию 1,3-циклоприсоединения [151].

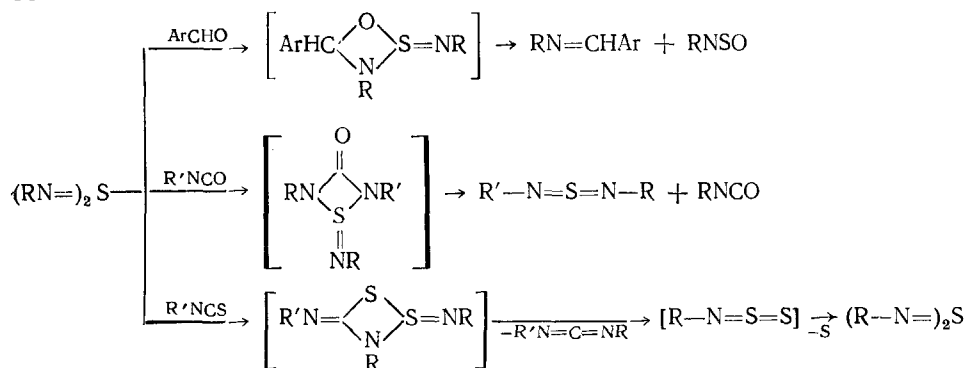


Своеобразное внутримолекулярное 1,3-циклоприсоединение тиодиимидной группы к азометиновой связи, вероятно, имеет место при реакции S,S-дихлор-*N*-тозилсульфинина с бензофенонгидразоном, приводящей к шиффову основанию, элементарным азоту и сере [152]. Стадию переаминирования и внутримолекулярного циклоприсоединения включает, по-видимому, реакция (3) [153].

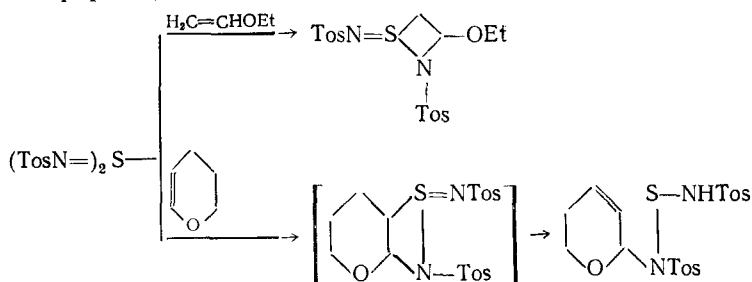




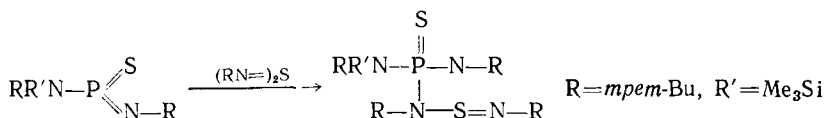
Через стадию $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения протекают, вероятно, некоторые реакции *бис*(*трет*-бутил)тиодиимида, такие как взаимодействие с альдегидами³, изоцианатами и изотиоцианатами. Циклоаддукты распадаются таким образом, что в итоге наблюдаются реакции обмена фрагментами [154].



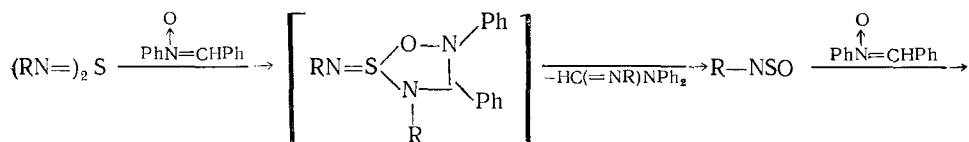
Еще одним примером 1,2-циклоприсоединения является взаимодействие *бис*(тозил)тиодиимида с «электронообогащенными» олефинами (виниловыми эфирами) [1, 137].



Интересно отметить, что тиодиимиды вступают в реакцию 1,2-циклоприсоединения не только к углерод-углеродной двойной связи, но и к связи $P=N$ [155].



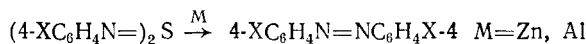
бис(Арилсульфонил)- и *бис*(бензоил)тиодиимиды легко реагируют с *С,N*-дифенилнитроном образуя соответственно *N,N*-дифенил-*N'*-арилсульфонилформамидины [120] и *N,N*-дифенил-*N'*-бензоилформамидины [121]. Не исключено, что эта реакция начинается с 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрона к тиодиимидной группе с последующим распадом продукта присоединения:



³ Авторы работы [120] эту реакцию рассматривают как нуклеофильную (см. разд. 2).

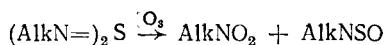
7. Десульфуривание металлами

Реакция *бис*(фенил)тиодиимида с металлами приводит к азобензолу, по-видимому, внутримолекулярным путем, так как смесь аналогов ($X=H$ и $X=Ph$ на приведенной ниже схеме) дает азобензол и 4,4'-дифенилазобензол; 4-фенилазобензол при этом не образуется [41].



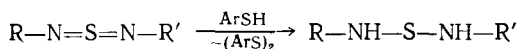
8. Окисление

При окислении *N*-тозил-*N'*-2-нитрофенилсульфенилтиодиимида тетраацетатом свинца, перманганатом калия или двуокисью селена идентифицированы *p*-толуолсульфонамид и 2,2'-динитродифенилдисульфид [68]. При взаимодействии *бис*(метил)- и *бис*(трет-бутил)тиодиимида с озоном получены соответствующие нитроалканы и *N*-сульфинилалкиламины [25].



9. Восстановление

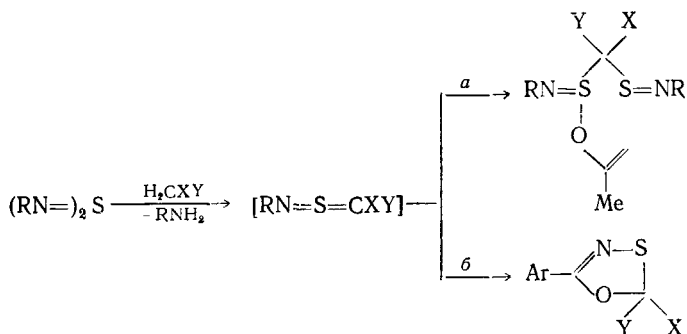
N,N'-Диарилсульфонил-, *N,N'*-диароил- и *N*-фенилсульфонил-*N'*-арилтиодиимиды легко восстанавливаются тиофенолами [136, 162].

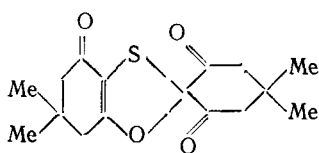


бис(Тозил)тиодиимид также восстанавливается в *N,N'*-*бис*(тозил)диаминосульфат гидразобензолами, гидрохиноном, пирокатехолом и дигидронафталинами, в большинстве случаев в мягких условиях [136].

10. Взаимодействие с СН-кислотами

N,N'-Диарилсульфонилтиодиимиды в молярном отношении 1:1 реагируют с ацетилацетоном, ацетоуксусным и малоновым эфирами, образуя 4,6-*бис*(арилсульфонилимино)-3-окса-4,6-дитиа-1-циклогексены [163]. При действии *бис*(фенилсульфонил)тиодиимида на дибензоилметан получается тетрабензоилтииран [163], а на 5,5-диметил-1,3-циклогександион (димедон) — соединение (I) [164]. СН-Кислоты с более низкими pK_a , например, динитрил малоновой кислоты или *бис*(арилсульфонил)метаны с *бис*(арилсульфонил)тиодиимидами не реагируют [163]. При взаимодействии *бис*(ароил)тиодиимидов с ацетилацетоном, дибензоилметаном и димедоном получают производные 1,3,4-оксатиазола [165]. Предполагается [163—165], что интермедиатами в этих реакциях являются тион-*S*-имиды:



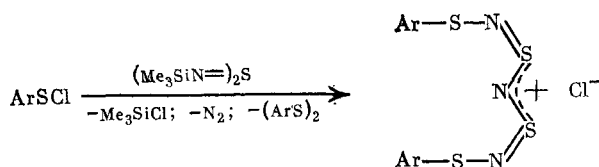


- a) $R = \text{ArSO}_2$; $X = Y = \text{COMe}$; $X = \text{COMe}$, $Y = \text{CO}_2\text{Et}$
 б) $R = \text{ArCO}$; $X = Y = \text{COMe}$; $X = Y = \text{COPh}$

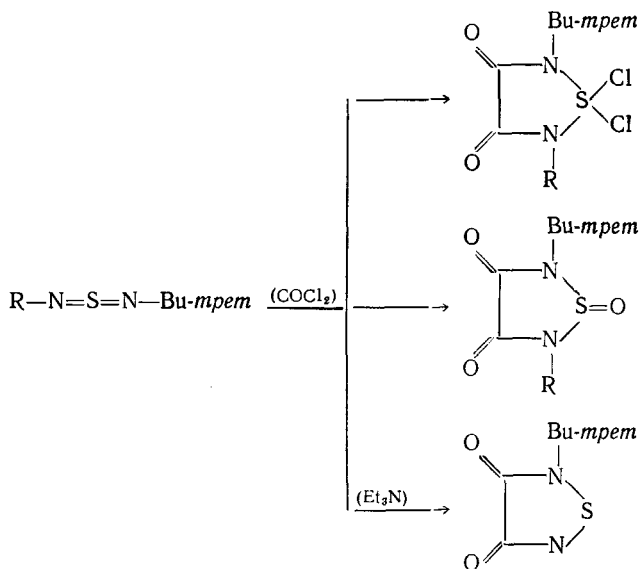
(I)

11. Прочие реакции

бис(Триметилсилил)тиодинимид взаимодействует с 4-толил- и 4-хлорфенилсульфенилхлоридом, образуя соответствующие 1,7-диарилтетратиотринитридные катионы, диарилдисульфид и молекулярный азот [166].



Реакция тиодинимидов с оксалилхлоридом в абсолютном CCl_4 при охлаждении приводит к 1,1-дихлор-2,5-диорганил-1,2,5-тиадиазолидин-3,4-дионам [167]. Без охлаждения получены 2,5-диорганил-3,4-диоксо-1,2,5-тиадиазолидин-1-оксиды, а в присутствии триэтиламина — 2,5-диорганил-3,4-диоксо-1,2,5-тиадиазолидины [168].



$R = \text{Ph}$, *mpem*-Bu

Молекулярные ионы *бис*(арил)-, N-пентафторфенил-N'-фенил- и *бис*(пентафторфенил)тиодинимидов по данным масс-спектрометрии подвергаются циклизации, теряя *орто*-заместитель в ароматическом кольце и образуя ионы бензтиадиазольного типа с четным числом электронов [128, 169]. *бис*(Фенил)тиодинимид также элиминирует серу, по-видимому, из тиадиазиридинового изомера молекулярного иона с образованием молекулярного иона азобензола [128, 169]. Молекулярные ионы соединений с более длинными сера-азотными группировками, $-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$ и $-\text{S}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{S}-$, фрагментируются как прямым расщеплением сера-азотной цепи, так и после внутримолекулярной перегруппировки, приводящей к образованию четырех- и пятичленных циклов. Вклад прямой фрагментации растет с ростом длины сера-азотной цепочки. Переход от

фенильных производных к пентафторфенильным относительно слабо ска-
зывается на основных реакциях фрагментации, несмотря на большое хи-
мическое различие групп C_6H_5 и C_6F_5 [128].

Таким образом, химия органических соединений, содержащих тиоди-
имидную группу, представляет собой интересный и развивающийся раз-
дел современной элементоорганической химии. Дальнейшее развитие
этой области будет связано, по-видимому, с изучением соединений, со-
держащих протяженные ациклические сера-азотные фрагменты, а также
с синтезом и изучением химических свойств селена- и теллура-аналогов
органических тиодиимидов, о которых в настоящее время известно край-
не мало (см., например, [121, 170—172]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Inagaki Y., Okazaki R. J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1978, v. 36, p. 1.
2. Kuypers J., Street G. B. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7848.
3. Street G. B., Greene R. L. IBM J. Res. Dev., 1977, v. 21, p. 99.
4. Labes M. M., Love P., Nichols L. F. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 1.
5. Horhold H. H., Wolf H., Martin R., Opfermann R. Plaste und Kautschuk, 1969, B. 16, S. 889.
6. Horhold H. H. Z. Chem., 1972, B. 12, S. 41.
7. Grushkin B. Пат. США 3616393 (1971); C. A., 1972, v. 76, 40283.
8. Vrieze K., van Koten G. Rec. trav. chim., 1980, v. 99, p. 145.
9. Bussas R., Kresze G., Münsterer H., Schwöbel A. Sulfur Reports, 1983, v. 2, p. 215.
10. Левченко Е. С., Шейнкман И. Э. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 428.
11. Зибарев А. В., Доленко Г. Н., Куподер С. А., Мазалов Л. Н., Полицук О. Х., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 390.
12. Dolenko G. N., Zibarev A. V., Krupoder S. A., Mazalov L. N., Poleschuk O. C., Furin G. G., Khudorozhko G. F., Yakobson G. G. J. Fluorine Chem., 1981, v. 17, p. 1.
13. Mehlhorn A., Sauer J., Fabian J., Mayer R. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 11, p. 325.
14. Kennett F. A. et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 851.
15. Goehring M., Weis G. Angew. Chem., 1956, B. 68, S. 678.
16. Cohen B., MacDiarmid A. G. Angew. Chem. Int. Ed., 1963, v. 2, p. 151.
17. Cohen B., MacDiarmid A. G. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 1780.
18. Kresze G., Wucherpfennig W. Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 109.
19. Haas A., Schott P. Ibid., 1967, B. 79, S. 322.
20. Левченко Е. С., Марковский Л. Н. В кн.: Успехи химии фосфорорганических и се-
раорганических соединений/Под ред. А. В. Кирсанова. Киев: Наукова думка, 1970,
вып. 2, с. 181.
21. Левченко Е. С. и др. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 1282.
22. Kuypers J., Vrieze K. J. Organomet. Chem., 1974, v. 74, p. 289.
23. Clemens D. H., Bell A. J., O'Brien J. L. Tetrahedron Letters, 1965, p. 148.
24. Шермолович Ю. Г. и др. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 72.
25. Appel R., Kohnke J. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 2152.
26. Марковский Л. Н., Шермолович Ю. Г., Поволоцкий М. И., Шевченко В. И. Ж.
орг. химии, 1973, т. 9, с. 1753.
27. Leidinger W., Sundermeyer W. Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 2892.
28. Bludssus W., Mews R., Glemser O., Alange G. C. Isr. J. Chem., 1978, v. 17, p. 137.
29. Scherer O. J., Hornig P., Weiss R. Z. Naturforsch., 1970, B. 25b, S. 148.
30. Wannagat U., Kuckertz H. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 177.
31. Gollock A., Kuss M. Z. Naturforsch., 1974, B. 29b, S. 320.
32. Brands G., Gollock A. Ibid., 1982, B. 37b, S. 568.
33. Ruppert I., Bastian V., Appel R. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 2329.
34. Klingebiel U. Z. Naturforsch., 1978, B. 33b, S. 950.
35. Scherer O. J., Wolmershauser G. Angew. Chem. Int., Ed. 1975, v. 14, p. 485.
36. Tesky F. M., Mews R., Krebs B. Ibid., 1979, v. 18, p. 235.
37. Roesky H. W., Dietl M. Ibid., 1973, v. 12, p. 424.
38. Hanssagen D., Roelle W. J. Organomet. Chem., 1973, v. 56, p. C14.
39. Roesky H. W., Wiezer H. Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 776.
40. Scherer O. J., Hornig P. Ibid., 1966, B. 78, S. 776.
41. Leandri G., Rebora P. Gazz. Chim. Ital., 1957, v. 87, p. 503.
42. Horhold H. H., Flossmann K. D. Z. Chem., 1967, B. 7, S. 345.
43. Minami T. et al. Tetrahedron Letters, 1968, p. 3049.
44. Horhold H. H., Beck J. J. prakt. Chem., 1969, B. 311, S. 621.
45. Susse M., Angrick E., Dehne H. Z. Chem., 1976, B. 16, S. 318.
46. Walther D., Dinjous E., Wolf H. Ibid., 1979, B. 19, S. 381.
47. Cramer R. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 3476.
48. Kuypers J., Vrieze K. J. Organomet. Chem., 1975, v. 86, p. 127.
49. Peacock R. D., Rozhkov I. N. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 107.
50. Зибарев А. В., Доленко Г. Н., Куподер С. А., Мазалов Л. Н., Резвухин А. И.,
Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 1980, № 4, вып. 2,
с. 73.

51. Левченко Е. С., Шокол З. И. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 472.
52. Зибарев А. В., Гольдинг И. Р., Сладков А. М., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2536.
53. Brands G., Golloch A. Z. Naturforsch., 1981, B. 36b, S. 551.
54. Appel R., Lundehn J. R., Lassmann E. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 2442.
55. Mayer R., Pleiss U. Int. J. Sulfur Chem., 1973, v. 8, p. 285.
56. Glemser O. et al. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1968, v. 4, p. 591.
57. Марковский Л. Н., Левченко Е. С. Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 1524.
58. Mayer R., Oestreich E., Bleisch S. Z. Chem., 1976, B. 16, S. 437.
59. Inagaki Y., Okazaki R., Inamoto N. Tetrahedron Letters, 1977, p. 293.
60. Bindra A. P., Elix J. A., Morris G. C. Austral. J. Chem., 1969, v. 22, p. 2483.
61. Левченко Е. С., Курсанов А. В. Ж. орг. химии, 1965, т. 1, с. 300.
62. Левченко Е. С., Шейнкман И. Э. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 1145.
63. Левченко Е. С., Слюсаренко Е. М. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 871.
64. Левченко Е. С., Курсанов А. В. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 2256.
65. Wucherpfennig W., Kresze G. Tetrahedron Letters, 1966, p. 1671.
66. Деркач Н. Я. и др. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 964.
67. Senning A., Kelly P. Chem. Commun., 1967, p. 844.
68. Bucholt H. C., Senning A., Kelly P. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 1279.
69. Fluck E. Z. anorg. allgem. Chem., 1961, B. 321, S. 195.
70. Weiss J., Piechaczek H. Z. Naturforsch., 1963, B. 18b, S. 1139.
71. Mataka S. et al. J. Chem. Soc., Perkin, Trans. I, 1980, p. 2417.
72. Banister A. J., House J. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 4057.
73. Golloch A., Kuss M. Z. Naturforsch., 1972, B. 27b, S. 1280.
74. Glander I., Golloch A. J. Fluorine Chem., 1979, v. 14, p. 403.
75. Farrar W. N. J. Chem. Soc., 1960, p. 3063.
76. Пинчук А. М., Марковский Л. Н., Ковалевская Т. В., Федюк Г. С., Дубинина Т. Н., Жила С. И., Курсанов А. В. В кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды V конф. М.: Наука, 1974, с. 51.
77. Левченко Е. С., Дорохова Е. М. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2526.
78. Боровиков Ю. Я. и др. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1103.
79. Левченко Е. С., Баллон Я. Г., Курсанов А. В. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 2068.
80. Марковский Л. Н., Федюк Г. С., Баллон Я. Г. Там же, 1974, т. 10, с. 1434.
81. Lidy W., Sundermeyer W., Verbeek W. Z. anorg. allgem. Chem., 1974, B. 406, S. 228.
82. Becke-Goehring M., Fluck E. In: Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry, v. 1, Ed. by C. Colburn. New York: Elsevier, 1966, p. 198.
83. Roesky H. W., Ambrosius K. Isr. J. Chem., 1978, v. 17, p. 132.
84. Appel R., Montenarh M. Z. Naturforsch., 1975, B. 30b, S. 847.
85. Гольдинг И. Р., Зибарев А. В., Кряжев Ю. Г., Сладков А. М. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 867.
86. Kuypers J. et al. J. Mol. Struct., 1975, v. 29, p. 247.
87. Leandri G., Busetti V., Valle G., Mammi M. Chem. Commun., 1970, p. 413.
88. Herbrechtshmeier A., Schnepel F. M., Glemser O. J. Mol. Struct., 1978, v. 50, p. 43.
89. Grunwell J. R., Hoyong C. F., Rieck J. A. Tetrahedron Letters, 1973, p. 242.
90. Leitch J. et al. J. Cryst. Mol. Struct., 1973, v. 3, p. 337.
91. Olsen F. P., Barrick J. C. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1353.
92. Holt E. M., Holt S. L. Chem. Commun., 1973, p. 36.
93. Holt E. M., Holt S. L., Watson K. J. J. Chem. Soc., Dalton, Trans. 1974, p. 1357.
94. Schouten A., Oskam A. Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 22, p. 149.
95. Kroner J., Strack W., Holsboer F., Kosbahn W. Z. Naturforsch., 1973, B. 28b, S. 188.
96. Giordan J., Bock H., Eiser M., Roesky H. W. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 19.
97. Baybutt P., Guest M. F., Hillier I. H. Mol. Phys., 1973, v. 25, p. 1025.
98. Bartetzko R., Gleiter R. Angew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 468.
99. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. Успехи химии, 1976, т. 44, с. 13.
100. Дяткина М. Е., Клименко Н. М. Ж. структ. химии, 1973, т. 14, с. 173.
101. Gait S. F., Rance M. J., Rees C. W., Stephenson R. W., Storr R. C. J. Chem. Soc., Perkin, Trans. I, 1975, p. 556.
102. Yavari I., Botto R. E., Roberts J. D. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2542.
103. Haddon R. C., Kaplan M. L., Marshall J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1235.
104. Lindberg B. J., Hedman J. Chem. Scripta, 1975, v. 7, p. 155.
105. Доленко Г. Н., Насонова Л. И., Мазалов Л. Н., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 435.
106. Доленко Г. Н., Круподер С. А., Мазалов Л. Н., Насонова Л. И., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 343.
107. Зибарев А. В., Доленко Г. Н., Пыхов В. З. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 116.
108. Зибарев А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1981.
109. Луцкий А. Е., Шевченко З. А., Кочергина Л. А., Левченко Е. С., Угаров Б. Н., Меньшова И. И., Баллон Я. Г. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 2095.
110. Fabian J., Mayer R. Phosphorus and Sulfur, 1977, v. 3, p. 179.
111. Grunwell J. R., Baker H. S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1542.
112. Grunwell J. R., Danison W. C. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 5315.
113. Grunwell J. R., Danison W. C. Int. J. Sulfur Chem., 1973, v. 8, p. 379.
114. Meij R., Oskam A., Stufkens D. J. J. Mol. Struct., 1979, v. 51, p. 39.

115. Коробейничева И. К., Зибарев А. В., Фурин Г. Г., Дозморов С. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1981, № 9, вып. 4, с. 122.
116. Haas A., Schott P. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 3407.
117. Mason J., van Bronswijk W., Glemser O. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 463.
118. Nitrogen NMR/Ed. by M. Witanowsky, G. A. Webb. London: Plenum Press, 1973, p. 1—37, 165—169.
119. Gilchrist T., Moody C. J. Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 409.
120. Левченко Е. С., Угаров Б. Н. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 1413.
121. Деркач Н. Я., Баращенко Г. Г., Слюсаренко Е. И. Там же, 1982, т. 18, с. 70.
122. Armitage D. A., Mason J., Vinter J. G. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 776.
123. Kanjia D. M., Mason J., Stenhouse I. A., Banks R. E., Venayak N. D. J. Chem. Soc., Perkin, Trans. II, 1981, p. 975.
124. Резвухин А. И. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2512.
125. Kresze G. et al. Org. Magnet. Resonance, 1976, v. 8, p. 170.
126. Mason J. Chem. Rev., 1981, v. 81, p. 205.
127. Brands G., Gollock A. Z. Naturforsch. 1983, B. 38b, S. 326.
128. Brands G., Gollock A. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 221.
129. Fleming I. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. London: Wiley Intersci., 1977, p. 37.
130. Курсанов А. В., Левченко Е. С., Бальон Я. Г. В кн.: Химия, сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. т. 9, М.: Высш. школа, 1972, с. 248.
131. Доленко Г. Н., Зибарев А. В., Круподер С. А., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1980, № 14, вып. 6, с. 74.
132. Roesky H. W., Schmieder W., Ambrosius K. Z. Naturforsch., 1979, B. 34b, S. 197.
133. Downie J. L., Maruca R., Grunwell J. R. Chem. Commun., 1970, p. 298.
134. Becke-Goehring M., Fluck E. In: Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry v. 1/Ed. by C. Colburn. New York: Elsevier, 1966, v. 1, p. 204.
135. Левченко Е. С. и др. Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 1388.
136. Kresze G., Schonberger N. Ann. Chem., 1974, S. 847.
137. Schonberger N., Kresze G. Ibid., 1975, S. 1725.
138. Kosbahn W., Schafer H. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 826.
139. Alcock N. W. et al. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 2235.
140. Kuiper J., Vrieze K. Chem. Commun., 1976, p. 64.
141. Roesky H. W., Schmieder W., Isenberg W., Sheldrick W. S., Sheldrick G. M. Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 2714.
142. Stahl I., Mews R., Glemser O. J. Fluorine Chem., 1978, v. 11, p. 455.
143. Klerks J. M. et al. J. Organomet. Chem., 1981, v. 214, p. 1.
144. Левченко Е. С., Бальон Я. Г. Ж. орг. химии, 1965, т. 1, с. 150.
145. Левченко Е. С., Бальон Я. Г. Там же, 1965, т. 1, с. 305.
146. Grill H., Kresze G. Tetrahedron Letters, 1970, p. 1427.
147. Horhold H. H., Eibisch H. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 4277.
148. Minami T. et al. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3810.
149. Neidlein R., Lehr W. Heterocycles, 1981, v. 16, p. 1187.
150. Raash M. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1347.
151. Saito T., Musashi T., Motoki S. Bull. Chem. Soc. Japan. 1980, v. 53, p. 3377.
152. Kresze G. In: Organosulfur Chemistry/Ed. by M. J. Janssen. N. Y.: Interscience, 1967, p. 259.
153. Kresze G., Seyfried C. Angew. Chem., 1966, B. 78, S. 1061.
154. Clemens D. H., Bell A. J., O'Brien J. L. Tetrahedron Letters, 1965, p. 1491.
155. Kulbach N. T., Scherer O. J. Ibid., 1975, p. 2297.
156. Левченко Е. С., Дорохова Е. М. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 39.
157. Sharpless K. B., Hori T. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 176.
158. Bussas R., Kresze G. Ann. Chem., 1980, S. 629.
159. Cheikh R. B., Chaabouni R., Laurent A., Mison P., Nafti A. Synthesis, 1983, p. 685.
160. Brunton C., Taylor J. F., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4879.
161. De Luca G. et al. J. Chem. Soc., Perkin, Trans. I, 1977, p. 2022.
162. Левченко Е. С., Пелькус Н. П. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 453.
163. Левченко Е. С., Будник Л. В. Там же, 1979, т. 15, с. 748.
164. Левченко Е. С. и др. Там же, 1981, т. 17, с. 990.
165. Левченко Е. С. и др. Там же, 1982, т. 18, с. 2549.
166. Mayerle J. J., Kuiper J., Street G. B. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2610.
167. Neidlein R., Leinberger P. Chem.-Ztg., 1977, B. 101, S. 36.
168. Neidlein R., Leinberger P. Synthesis, 1977, p. 63.
169. Lengyel I. et al. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1978, v. 96, p. 275.
170. Деркач Н. Я. и др. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1547.
171. Марковский Л. Н., Стукало Е. А., Куницкая Г. П. Там же, 1977, т. 13, с. 2055.
172. Марковский Л. Н., Стукало Е. А., Куницкая Г. П. Там же, 1977, т. 13, с. 2513.

Институт неорганической химии
СО АН СССР, Новосибирск;

Новосибирский институт органической химии
СО АН СССР