

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОДИИМИДНУЮ ГРУППУ

Зибарев 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]. Несформальный 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-*c,d*][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 предпочтаем называть ее тиодиимидной вслед за авторами монографии: Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевич Э. Я. Кремнеорганические производные фосфора и серы. Л.: Химия, 1968, с. 202.

II. СИНТЕЗ

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

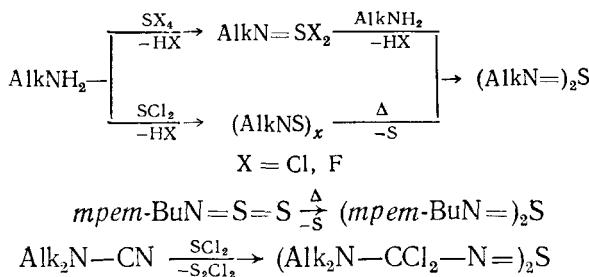
Самым общим способом получения рассматриваемых соединений служит взаимодействие первичных аминов с галогенидами двух- или четырехвалентной серы, либо с S,S-дигалогенсульфиминами, которые можно рассматривать как мономинопроизводные галогенидов четырехвалентной серы. Другим общим методом синтеза тиодимидов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

Третью группу реакций, приводящих к органическим тиодиимидаам, составляют реакции N,N-дихлорамидов с дихлормоно- и дихлордисульфанами, элементарной серой или S,S-дихлорсульфимидаами, 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 тиодиimidов, синтетические возможности которых, по-видимому, еще не исчерпаны, служат нитрид серы (SN_2)_x и тритиазилтрихлорид ($NSCl_3$)_x. Эти же соединения являются исходными при получении полимерного нитрида серы (SN_2)_x [3, 4, 14].

1. N,N'-Диалкилтиодииимиды

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

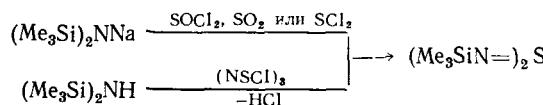


Из S,S-дихлор-N-полифторалкилсульфиминов и трифторметиламина или его N,N-дихлорпроизводного синтезированы *bis*(перфторалкил)тиодиимины [27]. Кроме того, N-гептафторизопропил-N'-гептафторизопропилсульфенил- и *bis*(гептафторизопропилсульфенил)тиодиimid образуются с низкими выходами при взаимодействии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

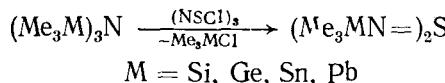
2. N,N'-бис(Триметилсилил)тиодиимида и родственные соединения

N,N'-бис(тристетрагидрофуран-2-ил)тиодиимида образуется при взаимодействии *N,N'-бис*(тристетрагидрофуран-2-ил)амида натрия с тионилхлоридом [29], диоксидом серы или дихлормоносульфаном [30], а также при взаимодействии

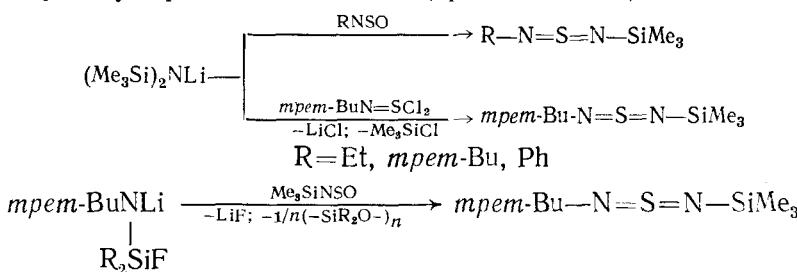
тритиазилтрихлорида с гексаметилдисилазаном [31].



Более общей реакцией, позволяющей кроме *бис*(триметилсилил)тиодимида получить *бис*(триметилгермил)-, *бис*(триметилстанил)- и *бис*(триметилплюмбиль)-производные, является реакция между тритиазилтрихлоридом и соответствующими третичными аминами [32].

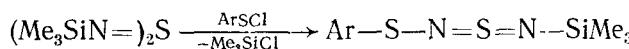


Группа моносилированных тиодимидов получена одностадийной реакцией *N*-сульфиниламинов с *N,N*-*бис*(триметилсилил)амидом лития [33], а *N*-*тет*-бутил-*N'*-триметилсилилтиодимида — при реакции *N*-сульфинилтриметилсилиламина с *тет*-бутилдиорганилфторсилиламидаами лития [34]. Последнее вещество синтезировано также из *S,S*-дихлор-*N*-*тет*-бутилсульфимина и *N,N*-*бис*(триметилсилил)амида лития [35].



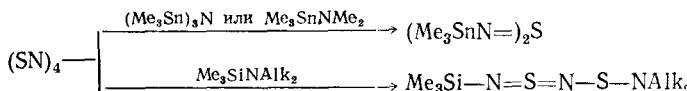
N-Гептафторизопропил-*N'*-триметилсилилтиодимид получен из *N*-сульфинилгептафторизопропиламина и $(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{)}_2\text{S}$ [36].

Для синтеза *N*-триметилсилил-*N'*-арилсульфенилтиодимидов предложен имеющий общий характер способ, состоящий во взаимодействии эквимолярных количеств *бис*(триметилсилил)тиодимида с арилсульфенилхлоридами [2].



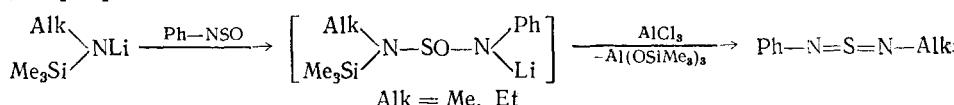
N-Триметилсилил-*N'*-пентафторфенилсульфенилтиодимид получен из тритиазилтрихлорида и *N*-триметилсилил-*N*-пентафторфенилсульфениламина [31].

Моносилированные тиодимиды образуются также при реакции нитрида серы $(\text{SN})_4$ с *N*-триметилсилилзамещенными вторичными алкиламиами [37]. При взаимодействии $(\text{SN})_4$ с *N*-триметилстанилдиметиламино [38] или с *трист*(триметилстанил)амином [39] получен *бис*(триметилстанил)тиодимид.



3. *N*-Алкил-*N'*-арилтиодимиды

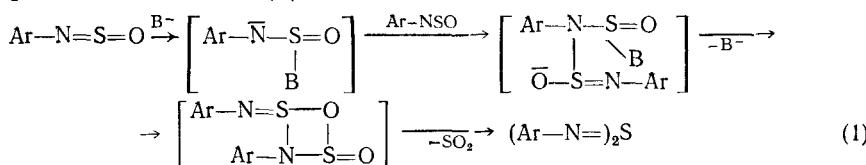
N-Сульфиниламилин в петролейном эфире присоединяет *N*-триметилсилил-*N*-алкиламиды лития. Последующая реакция продуктов присоединения с хлоридом алюминия приводит к *N*-алкил-*N'*-фенилтиодимирам [40].



4. N,N'-Диарилтиодимины

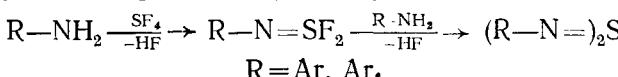
Впервые диарилтиодимины были получены конденсацией N-сульфенилариламинов под действием металлического натрия [41]. В реакцию вступают N-сульфенилариламины и его производные, содержащие в ароматическом кольце электронодонорные заместители. Выходы продуктов не превышают 40 %, что, вероятно, связано с десульфурированием тиодимида до азосоединений под действием натрия. N-Сульфенилариламины, содержащие электроноакцепторные заместители, в эту реакцию не вступают [41].

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



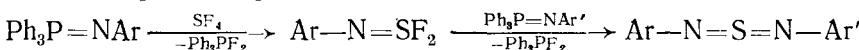
Сообщалось, что конденсация N-сульфенилариламина в дифенилтиодимид протекает под действием комплексных соединений нульвалентного никеля; выходы, однако, низки (12—20 %). В случае замещенных N-сульфенилариламинов (4-Me, 4-EtCO) реакция не идет [46].

Наиболее общим методом синтеза симметричных диарилтиодимидов 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 тиодимид.



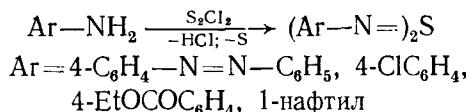
Последняя реакция открывает удобный путь получения несимметричных N,N'-диарилтиодимидов. Ее синтетические возможности показаны на примере взаимодействия ариламинов с S,S-дихлор-N-арилсульфиминами [10, 51], S,S-дихлор-N-пентафторфенилсульфимином [52, 53] и S,S-дифтор-N-полифторарилсульфиминами [50, 52].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

К диарилтиодимида姆 приводит и взаимодействие SF₄ с N-арилиминотрифенилфосфоранами. 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, тиодимид при этом не образуется [47]. Однако с дихлордисульфаном в присутствии пиридина некоторые ароматические амины реагируют

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

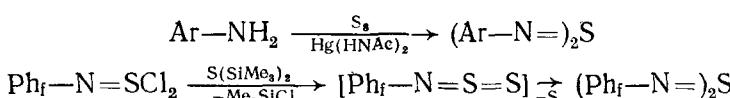


К соответствующим тиодииimidам приводит также реакция пентафторанилина [56] и 2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилина [1] с дихлормоносульфаном. Вторым продуктом взаимодействия 2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилина с SCl₂ является N-тиосульфинил-2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилин [1]. Следует отметить, что с большим избытком дихлормоносульфана ариламины образуют S,S-дихлор-N-арилсульфимины [57].

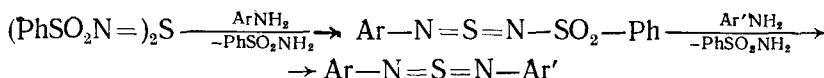
Удобным препаративным вариантом синтеза N, N'-диарилтиодииimidов с использованием в качестве источников серы S₂Cl₂ и SCl₂ является взаимодействие последних с N,N-бис(триметилсилил)ариламинаами. Вероятно, интермедиатами при этом служат соответственно N-тиосульфиниламины и тионитрозоарены [58].

На примере 2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метильного производного показано, что к диарилтиодииimidам приводит фотолиз N-тиосульфиниламинов [59]. Термолиз N-тиосульфинил-2,4-ди(*трет*-бутил)-6-метиланилина в кипящем бензole ведет к образованию бензизотиазола и ариламина [59], в то время как термолиз N-тиосульфинил-2,4,6-трибромамилина приводит к соответствующему тиодииimidу [24].

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

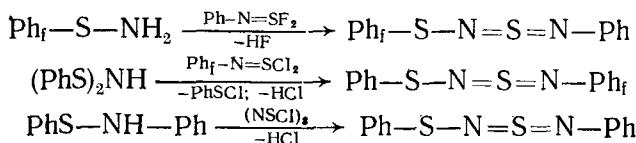


Еще одним путем получения диарилтиодииimidов является переаминирование N,N'-диарилсульфонилтиодииimidов. При реакции ариламинов с N,N'-дифенилсульфонилтиодииimidом в молярном отношении 1 : 1 одна сульфониламинная группа заменяется на арилиминную и образуются N-арил-N'-фенилсульфонилтиодииimidы. При действии на последние анилина или ариламинов, содержащих в цикле электронодонорные заместители, происходит вытеснение или арилиминной, или фенилсульфонильной групп. Если в арилиминной группе нет электроноакцепторных заместителей, то вытесняется фенилсульфонилиминная группа и образуется N,N'-диарилтиодииimid. Ароматические амины, содержащие в кольце электроноакцепторные группы, в реакцию с N-арил-N'-фенилсульфонилтиодииimidами не вступают. Интермедиатами в реакции переаминирования N,N'-диарилсульфонилтиодииimidов являются, по-видимому, диамиды N-арилсульфониламино- или N-ариламиносернистых кислот [61].



5. N-Арил-N'-арилсульфенилтиодииimidы

N-Арил-N'-арилсульфенилтиодииimidы могут быть синтезированы реакцией амидов и имидов аренсульфеновых кислот с S,S-дигалоген-N-арилсульфимиинами, а также с тритиазилтрихлоридом [53].



6. N-Арил-N'-арилсульфонилтиодииимиды

N-Арил-N'-арилсульфонилтиодииимиды могут быть получены либо переаминированием *бис*(фенилсульфонил)тиодииимида под действием эквимолярного количества ариламина, либо реакцией S,S-дихлор-N-арилсульфонилсульфиминов с ариламиналами [61, 62]. Переаминированием *бис*(фенилсульфонил)тиодииимида 2-аминопиридином получен единственный тиодииimid, содержащий у N=S=N-группы гетариальный заместитель — N-2-пиридинил-N'-фенилсульфонилтиодииimid, идентифицированный в виде продукта присоединения к диеновым углеводородам [63].

7. N,N'-Диарилсульфонилтиодииимиды

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

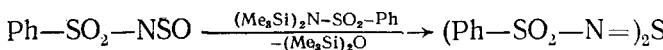


Нагревание с серой N,N-дихлорамида пентафторбензолсульфокислоты дает, однако, соответствующий S,S-дихлорсульфимин [11].

К *бис*(арилсульфонил)тиодииимида приводят также реакции N,N-дихлорамидов аренсульфокислот с хлоридами серы и S,S-дихлор-N-арилсульфонилсульфиминами, аренсульфонамидов [64] и гексаметилдисилтиана [24] с S,S-дихлор-N-арилсульфонилсульфиминами, S,S-*бис*(триметилсилил)-N-арилсульфонилсульфиминов с дихлормоносульфаном [24].

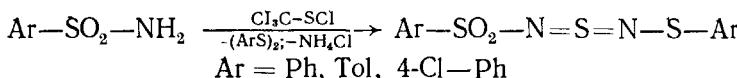
Другим путем получения *бис*(арилсульфонил)тиодииимидов является конденсация N-сульфиниларенсульфонамидов. Под действием AlCl_3 она проходит при 110–125°C, а под действием третичных аминов — при комнатной температуре, выходы *бис*(арилсульфонил)тиодииимидов почти количественные [65].

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

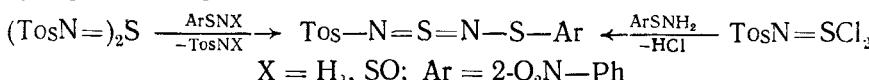


8. N-Арилсульфонил-N'-арилсульфенилтиодииимиды

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

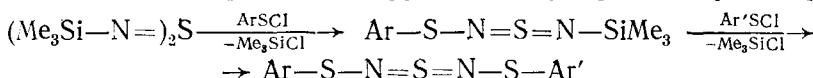


N-Арилсульфонил-N'-арилсульфенилтиодииимиды получены также переаминированием N,N'-диарилсульфонилтиодииимидов. Например, в кипящем бензole из 2-нитробензолсульфенамида и дитозилтиодииимида с хорошим выходом образуется смешанный N-сульфонил-N'-сульфенилтиодииimid; реакция катализируется пиридином. В присутствии пиридина переаминирование дитозилтиодииимида наблюдается и при действии N-сульфиниларенсульфенамидов; однако выходы в этом случае составляют лишь 10–17%. N-Тозил-N'-2-нитрофенилсульфенилтиодииimid синтезирован из S,S-дихлор-N-тозилсульфимина и 2-нитробензолсульфенамида [68].

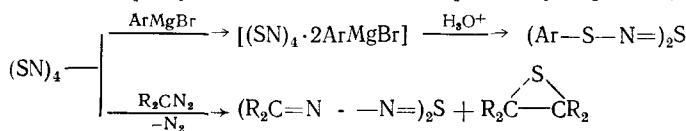


9. N,N'-Диарилсульфенилтиодииимиды

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

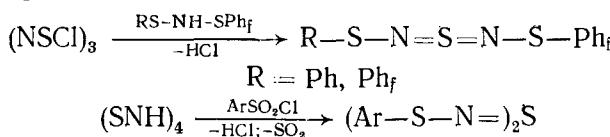


Соединения, содержащие пятичленную сера-азотную цепочку, образуются также при взаимодействии нитрида серы (SN)₄ с диазосоединениями [7, 69] и арилмагнийбромидами [70—72], однако в последнем случае основными продуктами являются диарилдисульфиды [71].



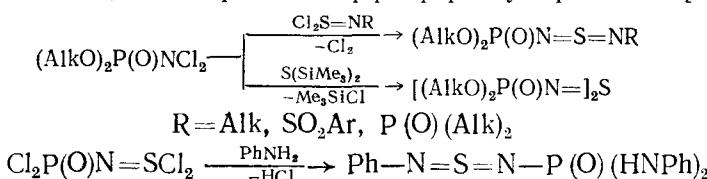
Кроме представленных выше реакций, известно еще несколько процессов, приводящих к *бис*(арилсульфенил)тиодииимида姆. Так, при кипячении N-тозил-N'-2-нитрофенилсульфенилтиодииимида в смеси бензола и морфолина (катализатор) он симметризуется в *бис*(2-нитрофенилсульфенил)тиодииimid. Этот же продукт получен 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'-фенилсульфенилтиодииimid [53] и *бис*(пентафторфенилсульфенил)тиодииimid [73]. Последнее вещество получено также из SF₄ и пентафторбензолсульфенамида [74]. *бис*(Фенилсульфенил)тиодииimid 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)тиодииимиды [75].



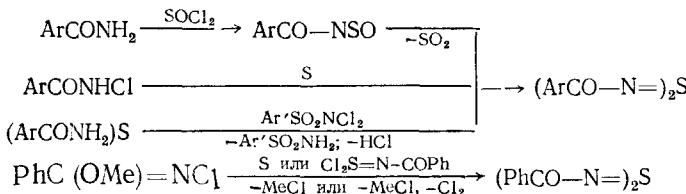
10. N-Арил-N'-фосфорилтиодииимиды

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

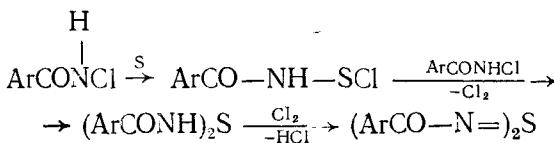


11. N,N'-Диароилтиодииимиды

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



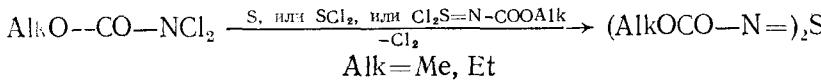
Один из механизмов, предложенных для взаимодействия N-хлорбензамидов с серой [77], включает дегидрохлорирование N-хлорбензамида пиридином и последующее взаимодействие ароилнитрена с серой. Второй предложенный механизм показан на следующей схеме:



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

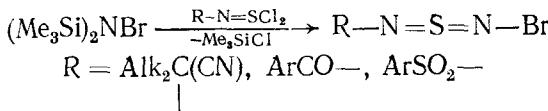
12. N,N'-Дикарбалкокситиодииимиды

бис(Карбалкокси)тиодииимиды синтезированы из N,N-дихлоруретанов при действии серы, дихлормоносульфана 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'-бромтиодииимиды

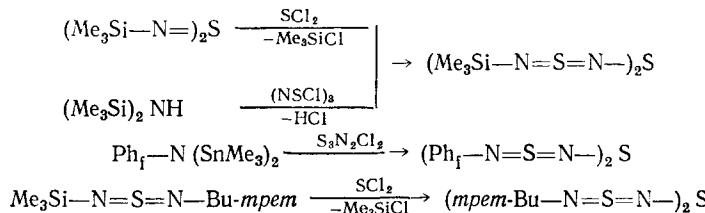
S,S-Дихлор-N-алкил(ацил)сульфимины реагируют с N-бромгексаметилдисилазаном, образуя N-алкил(ацил)-N'-бромтиодииимиды [80].



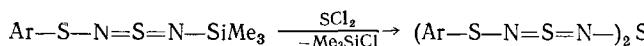
14. Соединения, содержащие в сера-азотной цепи более чем одну N=S=N-группу

При взаимодействии *бис*(триметилсилил)тиодииимда с дихлормоносульфаном в молярном отношении 2:1 образуется 1,7-*бис*(триметилсилил)тритиотетранитрид, сера-азотная цепь которого состоит из двух тиодииимидных 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*(триметилстанил)пентафторарнилина и S₃N₂Cl₂ [83] или из N-*трет*-бутил-N'-триметилсилилтиодииимида

да и дихлормоносульфана [33, 84] соответственно.



Взаимодействием N-2-нитрофенилсульфенил- и N-2,4-динитрофенилсульфенил-N'-тритиотетранитридов с дихлормоносульфаном получены 1,9-диарилпентатиотетранитриды [2], соединения, имеющие на сегодняшний день наиболее длинную (для неполимерных молекул) сера-азотную цепь.

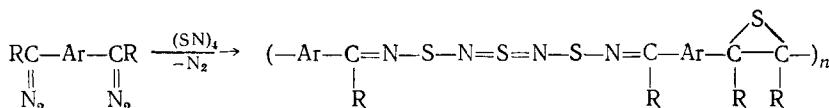


При попытке получить еще более длинную сера-азотную цепь реакцией дихлормоносульфана с 1,7-бис(тритиотетранитридом был получен только нитрид серы $(\text{SN})_4$ [81].

15. Поли(арилентиодиимида)

К поли(арилентиодиимида) приводит катализируемая *трет*-бутилатами калия и лития конденсация ароматических N,N'-дисульфинилдиаминов. Полимеры с *n*-фениленовыми звеньями в цепи практически не растворимы в органических растворителях. Производные, содержащие *m*-фениленовые звенья, в отдельных случаях растворимостью обладают; по-видимому, они являются макроциклами. Определение молекулярной массы растворимого полимера, полученного из N,N'-дисульфинил-3,3'-диамино-4,4'-диметоксидифенилметана, дало значение, соответствующее октамеру [5, 6].

Поли(арилентионитриды) 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.



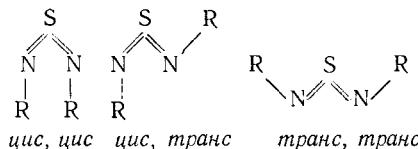
III. ГЕОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

бис(Алкил)-, бис(арил)- и бис(арилсульфонил)тиодиимиды существуют преимущественно в виде *цис*, *транс*-изомеров с небольшой примесью (в растворе) *транс*, *транс*-изомеров. При включении в состав более протяженной сера-азотной цепи тиодиимида группа сохраняется как самостоятельная структурная единица, однако молекулы бис(арилсульфенил)тиодиимидов имеют уже *цис,цис*-геометрию. Пятивленные сера-азотные цепочки в органических производных так же планарны, как «бесконечные» макромолекулы $(\text{SN})_\infty$.

Электронная структура тиодиимида группы в органических производных весьма чувствительна к влияниям заместителей и способна существенно перестраиваться под их действием. В ароматических производных тиодиимида группа сопряжена с органическими фрагментами, является слабым донором электронов и передает электронные эффекты заместителей. Вместе с тем, многие важные детали электронной структуры органических тиодиимидов остаются неясными и нуждаются в дальнейшем изучении.

1. Геометрия молекул органических тиодиимидов

Теоретически органические тиодиимиды могут существовать в виде двух 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 $R-N=S=N-R^*$

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 $(SiN=)_2S$ -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 диэдриальные 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-мезитил)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)тиодиимида 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 $N=S=N$. 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)тиодииимида (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)тиодииимида 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)тиодииимида, однако, бензольные кольца повернуты на 30,8° относительно средней плоскости атомов азота и серы [90].

Последним из открытоценных тиодииимидов, реальная геометрия которых известна, является 1,5-*бис*(дифенилметиленимино)тритиодинитрид $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{S}-\text{N}=\text{S}-\text{N}=\text{CPh}_2$. Центральный атом 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 $=\text{S}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=$ 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 тиодииимидов 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 тиодииimidной 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 тиодииimidной группе. Валентные углы при атомах серы в молекуле $(\text{SN})_x$ равны 106°, что значительно меньше угла при атоме серы тиодииimidной 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 тиодииимидов

а) Данные электронной спектроскопии и квантовохимических расчетов

По данным [94, 95], Не(I) фотоэлектронные спектры *бис*(алкил)тиодииимидов 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 ППДП/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-

ТАБЛИЦА 2

Вертикальные ПИ и одноэлектронные энергии МО бис(глкил)тиодинимидов ($\text{AlkN}=\text{S}$)^{*}

ПИ, эВ				Одноэлектронные энергии МО **, эВ ($\text{Alk} = \text{Me}$)		Отнесение *
Me	Et	изо-Рг	трем-Ви	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.

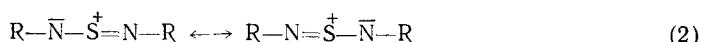
вая — симметричную комбинацию АО («неподеленных пар») азота и серы, вторая — антисимметричную комбинацию АО («неподеленных пар») азота без участия АО серы. Четвертая полоса (обычно плечо на фоне ионизации σ -острова) соответствует ионизации π -МО, построенной из p_z -АО азота и серы. Сравнение результатов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

Замещение алкильных групп триметилсилильными меняет порядок МО. Интерпретация Не(I) фотоэлектронного спектра бис(триметилсилил)тиодинимида 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].

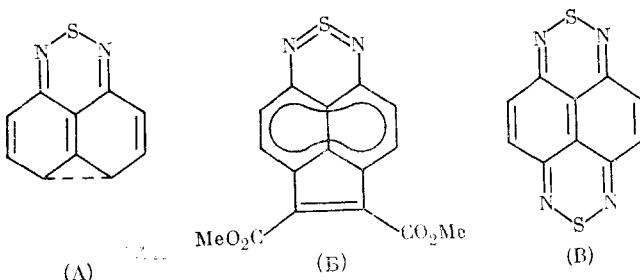
Удлинение сера-азотной цепи приводит к уменьшению величины первого ПИ. Так, в 1,7-бис(триметилсилил)тритиотетранитриде ПИ₁ = 7,85 эВ [96].

Органические тиодинимиды, содержащие ароматические заместители, методом фотоэлектронной спектроскопии не изучались, за исключением нафто[1,8-*c,d*][1,2,6]тиадиазина, Не(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 тиодинимидной 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 тиодинимидной 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 произвольного органического соединения с тиодиimidной 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-*c,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-*c,d*][1,2,6]тиадиазин имеет ряд особенностей, заведомо отличающих его от открытцепных 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-*c,d*][1,2,6]тиадиазина в слабом поле по сравнению с сигналом бис(фенил)тиодиимида. Ближайший аналог нафто[1,8-*c,d*][1,2,6]тиадиазина, нафто[1,8-*c,d*: 4,5-*c',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 тиодиimidную группу, систематически не изучались. Определение энергий связи (E_{v}) внутренних уровней атомов азота и серы бис(трет-бутил)тиодиимида ($E_{\text{v}}(\text{S}_{2p_{3/2}})=166,9$; $E_{\text{v}}(\text{N}_{1s}=398,4 \text{ эВ})$ [95] и бис(триметилсилил)тиодиимида ($E_{\text{v}}(\text{S}_{2p})=164,9$; $E_{\text{v}}(\text{N}_{1s})=397,5 \text{ эВ}$) [81] показывает, что E_{v} 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 рентгеноской 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 $E_{\text{v}}(\text{C}_{1s})=285,0 \text{ эВ}$ [104]; в [81] подробности на этот счет отсутствуют. Согласно [104], приведенные в ранних работах абсолютные значения E_{v} , основанные на калибровке по C_{1s} -линии, должны быть увеличены на 1 эВ. Если это касается работы [81], то E_{v} 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 декафтордифенилдисульфида, 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 тиодиimidной 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)тиодиимидах 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 $p_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия между гетероатомом и связанным с ним полифторарильным радикалом по сравнению с арильным [106]; это свидетельствует о том, что электронная структура тиодиimidной 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)тиодиимидах (т. е. в переходе от *цис,транс*- к *транс,транс*-конфигураций), 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 (НВМО). Заселение разрыхляющих π^* -МО в основном состоянии может осуществляться 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 тиодиimidной группы передавать электронные влияния заместителям. Рассмотрение спектров ЯМР ^{19}F соединений $C_6F_5-N=S=N-C_6H_4-X-4$ показало [50], что относительный химический сдвиг (относительно $X=H$) сигнала n -атома фтора пентафторфенильного кольца хорошо коррелирует с σ_n -константой Гамметта заместителя X .

В электронных спектрах органических тиодиимидов $R-N=S=N-R$ максимум длинноволнового поглощения претерпевает батохромный 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 донорных, и акцепторных 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 тиодиимидов $R-N=S=N-R$

R	λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)	Растворитель	Ссылки
<i>tert</i> -Bu	276	*	[32]
Me ₃ Si	273 (~ 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 сольватохромию [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 Гамметта 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 батохромным 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 *bis*(фенил)тиодиимида на основании π -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 *bis*(фенил)тиодиимида в терминах метода «молекул в молекуле» может быть описано суперпозицией локально-возбужденной (ЛВ) конфигурации тиодиimidной группы и конфигурации с переносом заряда (ПЗ) от N=S=N-фрагмента к фенилу. Сравнение рассчитанных спектральных характеристик *bis*(фенил)- и гипотетического N-фенил-N'-гидротиодиимида 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)тиодиимида, 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, посредственno 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)тиодиимида имеет эффективный положительный заряд 0,21 е, вызванный, как следует из анализа орбитальных заселенности, π -связью SN [94]. По данным [112], при расчетах N,N'-диметили 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 оказывается 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)тиодиимида составляет 0,659. Изучение порядков π -связей в *бис*(метил)тиодиимида 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)тиодиимида (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 MO 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 тиодиimidная группа (табл. 4), однако общие закономерности установить трудно. Так, при переходе от *бис*(алкил)- к *бис*(арил)тиодиimidам частота валентного симметричного колебания SN понижается, а антисимметричного — растет [114]. Значение ν_{as} (SN) для *бис*(бензоил)тиодиимида лежит в интервале значений для *бис*(арил)тиодиimidов, тогда как ν_s (SN) бензоильного производного имеет величину, гораздо большую, чем у арильных производных (табл. 4). При переходе от *бис*(арил)- к *бис*(полифторарил)тиодиimidам частоты валентных колебаний связи SN растут, что, по-видимому, свидетельствует о повышении силовых постоянных и порядков SN-связей в последних вследствие ослабления $p_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия между NSN и полифторарильной группой по сравнению с арильной [115].

ТАБЛИЦА 4
Частоты колебаний (см^{-1}) тиодиimidной группы соединений $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{R}$

R	ν_{as} (SN)		ν_s (SN)		δ (NSN)		Ссылки
	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
Alk	1192—1218	1189—1216	1055—1096	1056—1082	—	—	[114]
Me ₃ Si	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	[415]
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 ν_s (SN) и ν_s (PhN); это свидетельствует о том, что длинноволновое поглощение в электронном спектре *бис*(*n*-толил)тиодиимида связано с переходом, который сопровождается значительным перераспределением заряда между N=S=N-группой и ароматическими кольцами [114]. Такое наблюдение хорошо согласуется с результатами теоретической интерпретации электронных спектров *бис*(арил)тиодиimidов [110] (см. предыдущий раздел).

В ИК-спектрах соединений 4-O₂NC₆H₄N=S=NC₆H₄X-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 тиодиimidную 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-O₂NC₆H₄N=S=N— и C₆H₅CON=S=N—, составившие соответственно 0,2 и —0,3; из этого следует, что по отношению к бензольному кольцу первая группа является акцепторной, а вторая — донорной [78].

На основании того, что средняя частота валентных колебаний группы SO₂ чувствительна преимущественно к I-эффектам, по ИК-спектру N-фенил-N'-фенилсульфонилтиодиимида оценивалось индуктивное влияние группы C₆H₅N=S=N— [78]. Для ν_s (SO₂) и ν_{as} (SO₂) принимались значения 1164 и 1248 см^{-1} соответственно. Значение ν_s (SO₂) = 1164 см^{-1}

согласуется с данными других работ, в которых изучались ИК-спектры N-арил-N'-арилсульфонил- или *бис*(арилсульфонил)тиодимидов [65–109], тогда как значение $\nu_{as}(\text{SO}_2) = 1248 \text{ см}^{-1}$ с ними расходится. Согласно [65], в ИК-спектрах тиодимидов вида $(\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}=)_2\text{S}$ значение $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ лежит в интервале 1340–1355 см^{-1} , а по данным [109], к $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ в ИК-спектре N-фенил-N'-фенилсульфонилтиодимида 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)тиодимида 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 $\text{ArSN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ ($\nu_{as} 1194$ –1202 см^{-1}) к $(\text{ArSN}=)_2\text{S}$ ($\nu_{as} 1138$ –1146 см^{-1}) и $(\text{ArSN}=\text{S}=\text{N})_2\text{S}$ ($\nu_{as} 1080$ –1100 см^{-1}). Альтернативное объяснение связано с возможной разницей в геометрии молекул: если *бис*(арилсульфенил)тиодимиды имеют *цик,цик*-геометрию, то N-арилсульфенил-N'-триметилсилилтиодимиды — скорее всего *цик,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)тиодимида 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)тиодимида (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)тиодимиде явно ошибочно. Так как известно [119–121], что некоторые тиодимиды вступают во взаимодействие с ДМСО, то результат работы [117] представляется нам более надежным.

Сравнение с ближайшими аналогами, N-сульфинилариламины, показывает, что сигналы ЯМР азота в спектрах *бис*(арил)тиодимидов лежат в несколько более сильном поле. Например, сигнал ЯМР ^{14}N для *бис*(фенил)тиодимида сдвинут в сильное поле относительно сигнала N-сульфиниламилина на ~ 18 м. д. [117, 122]. Интересно отметить, что химический сдвиг сигнала ЯМР ^{15}N в спектре *бис*(фенил)тиодимида совпадает с таковым для пиримидина [117].

Переход от *бис*(фенил)тиодимида к N-пентафторфенил-N'-фенил- и далее к *бис*(пентафторфенил)тиодимиду 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_{ν} -спектров тиодиимида 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 ППДП/2 [110] и данным ЯМР ^{13}C [125], тиодиimidная 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 $\rho_{\pi}-\rho_{\pi}$ -взаимодействия NSN-группы и ароматических колец при переходе от *бис*(арил)- к *бис*(полифторарил)тиодиимида [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 дезэкранование. 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}-4$, $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}-4$, $(\text{ArN}^-)_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{S}=\text{NAr}$ 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 обсто-

ТАБЛИЦА 5

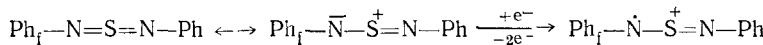
Константы σ_R^0 и σ_I сложных заместителей R, содержащих тиодиimidную группу *

R	σ_R^0	σ_I	R	σ_R^0	σ_I
$\text{C}_6\text{F}_5\text{NSN}$	-0,03	-0,16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NSNS}$	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
$\text{C}_6\text{F}_5\text{NSNS}$	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'-фенилтиодииимида 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 тиодииimidную 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 тиодииимидаами) наиболее важное значение имеет взаимодействие ВЗМО нуклеофила с НВМО электрофила [129]. Однако возбужденные состояния молекул органических тиодииимидов 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 тиодииimidной группы. Вероятно, что многие реакции тиодииимидов протекают с промежуточным участием тионитрозосоединений.

На большом количестве примеров показано [130], что химические свойства органических тиодииимидов близки к таковым двуокиси серы и N-сульфиниламинов. На первый взгляд это вполне естественно, так как и тиодииимида, и N-сульфиниламины являются аза-аналогами SO_2 . С другой стороны, показано, что величины положительных зарядов на атомах серы и распределение Зр-электронов серы по МО заметно различаются для SO_2 , N-сульфинилариламинов и тиодииимидов 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 *трист*(триметилстанил)амин присоединяется к *бис*(пентафторфенил)тиодииимида [132], то с N-сульфинилпентафторанилином он образует N,N-*бис*(триметилстанил)пентафторанилин и триметилстанилтиодииимида [83].

1. Термолиз

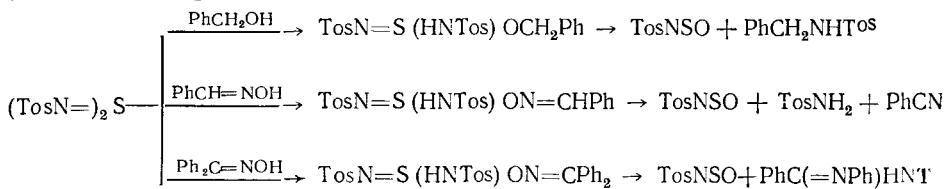
бис(Метил)тиодииimid медленно разлагается уже при комнатной температуре [16, 17]. *тред*-Алкильные производные более устойчивы. При пиролизе *бис*(*тред*-бутил)тиодииимида при 265° С с выходом 60% образуется изобутилен. Реакция, по-видимому, является согласованной. Пиролиз *бис*(фенил)тиодииимида при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

2. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами

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

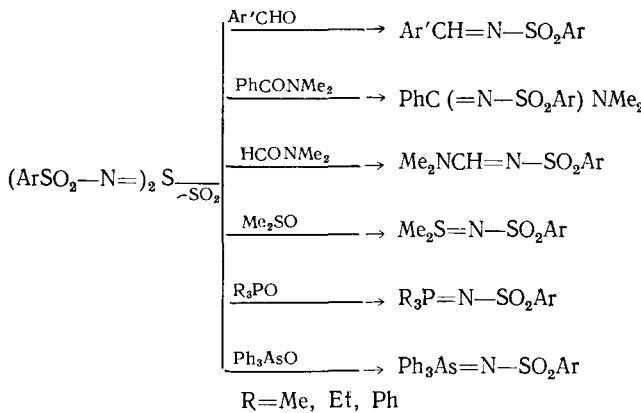
фонил)- и *бис*(карбалкокси)тиодииимида легко гидролизуются уже атмосферной влагой [64, 79], а *бис*(пентафторфенил)тиодиимид в равных условиях гидролизуется более чем на порядок быстрее *бис*(4-хлорфенил)тиодиимода [49].

При взаимодействии *бис*(фенилсульфонил)тиодииимида с алифатическими спиртами получаются эфиры *N,N'*-*бис*(фенилсульфонил)аминосернистой 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].

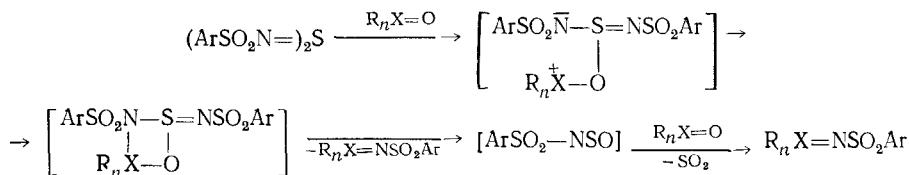


Как с нуклеофильными реагентами *бис*(тозил)тиодиимид взаимодействует и с алифатическими сульфидами, в том числе циклическими. Продуктами являются соответствующие *S,S*-диалкил-*N*-тозилсульфимины и элементарная сера [137].

бис(Арилсульфонил)тиодииимиды реагируют с соединениями, содержащими связь $O=X$ ($X=C, S, P, As$) [120].



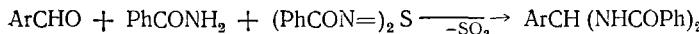
Аналогично с диметилсульфоксидом реагирует и *бис*(бензоил)тиодиимид [121]. Взаимодействие начинается, по-видимому, с нуклеофильной атаки атома О группы $O=X$ на атом S тиодиимидной группы.



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'*-фенилсульфенилтиодииимида 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)тиодииимида 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 бензole реакции проходят с сохранением конфигурации и являются бимолекулярными [119].

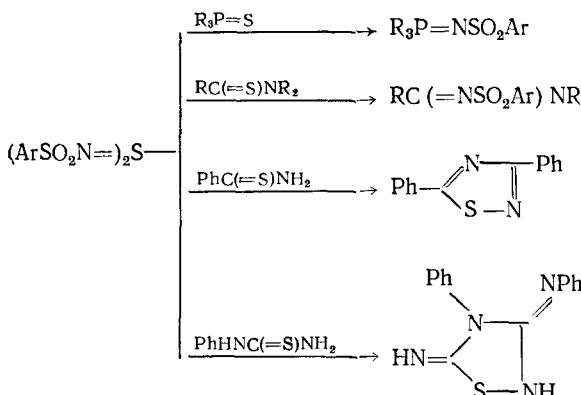
Реакционная способность тиодиимидов по отношению к соединениям со связью $O=X$ падает с уменьшением электроотрицательности заместителей у азота. Так, *бис*(арил)тиодиимины, содержащие нитрогруппы или атомы хлора, в 4,4'-положениях колец, реагируют с альдегидами аналогично *бис*(арилсульфонил)-производным, тогда как *бис*(фенил)-тиодиимид и *бис*(арил)тиодиимины, 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-ароиламидалей. Тиодиимид является одновременно вводящим средством и дополнительным источником амида [121].



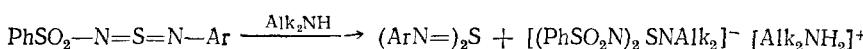
С трихлорацетальдегидом *бис*(бензоил)тиодиимид взаимодействует с образованием N,N' -диацетилхлоральамидаля. Реакция в присутствии хлористого алюминия приводит к N -бензоилхлоральмину [121].

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

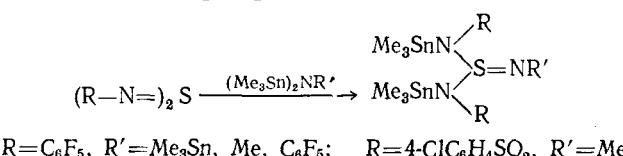


При нагревании *бис*(арилсульфонил)тиодиимидов с бензойным или фталевым ангидридом получены N,N -дibenзоиларилсульфамиды и арилсульфонилфталимины соответственно [120].

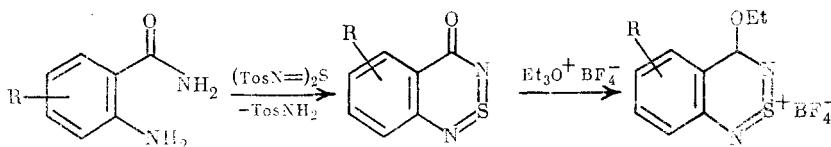
С диалкиламинаами *бис*(фенилсульфонил)тиодиимид образует диалкиламмониевые соли. На первой стадии, вероятно, образуются N,N -диалкиламины N',N'' -*бис*(фенилсульфонил)амидоиминосернистой кислоты, которые обладают кислыми свойствами и реагируют со второй молекулой диалкиламина [135]. N -Фенилсульфонил-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



трист(Триметилстанил)амин и некоторые его производные присоединяются к *бис*(полифторарил)- и *бис*(арилсульфонил)тиодиимирам в эквимолярном соотношении [132].

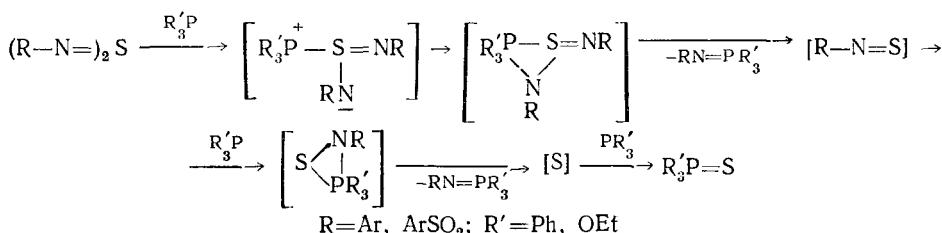


Взаимодействие тиодиимида с ароматическими аминами рассмотрено выше (см. гл. II). Реакция *бис*(фенилсульфонил)тиодиимида с *o*-фенилендиамином приводит к бенз-2,1,3-тиадиазолу [61]. Замещенные 2-амиnobензамиды взаимодействуют с *бис*(тозил)тиодиимида, образуя циклические продукты, алкилирование которых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

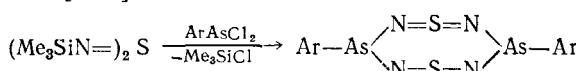


бис(Арилсульфонил)- и *бис*(арил)тиодиимиды реагируют с фосфинами и фосфитами. Взаимодействие *бис*(арилсульфонил)тиодиимидов и содержащих в кольце акцепторные заместители *бис*(арил)тиодиимидов с трифенилфосфином приводит к трифенилфосфинсульфиду и фосфазосоединениям [120]. Аналогично, *N*-*тет*-бутил-*N'*-триметилсилитиодиимид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

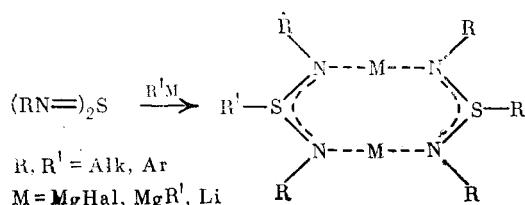
Взаимодействие *бис*(арилсульфонил)- и *бис*(арил)тиодиимидов с фосфитами сопровождается образованием тиофосфатов и фосфазосоединений [43, 120]. По-видимому, начальная стадия реакции *бис*(арилсульфонил)- и *бис*(арил)тиодиимидов с фосфинами и фосфитами заключается в нуклеофильной атаке атома фосфора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



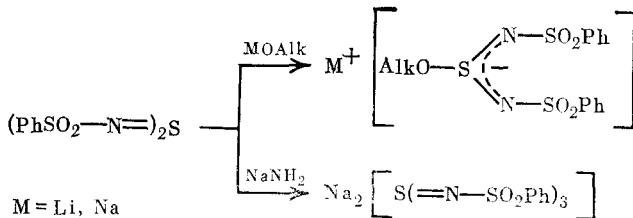
Реакция трифенилфосфина с *бис*(бензоил)тиодиимидаом протекает иначе и приводит к бензонитрилу, элементарной сере и окиси трифенилфосфина [121]. Взаимодействие *бис*(триметилсилил)тиодиимида с фенил- и мезитилдихлорарсенинами приводит к соответствующим дитиатетраазадиарсоцинам [139].



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

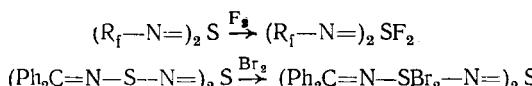


бис(Арилсульфонил)- и *бис*(трифторметилсульфонил)тиодииимиды реагируют с алкоголятами натрия и лития, образуя устойчивые соли, анионы которых по данным рентгеноструктурного анализа содержат трехкоординированный атом серы. Аналогично протекает взаимодействие с сухим CsF. При действии амида натрия на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



3. Взаимодействие с электрофильными реагентами

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

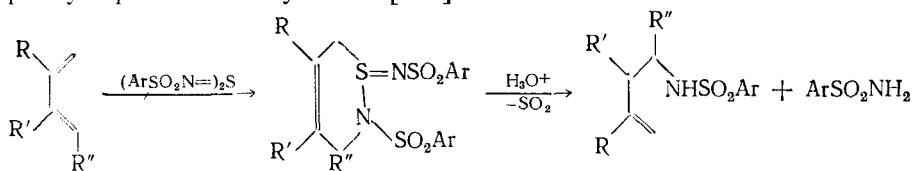


С димером триметилалюминия *бис*(арил)тиодииимиды образуют комплексные соединения вида $\{Me_2Al[ArNS(Me)NAr]\}_2$, в которых метилирован атом серы [143].

4. Реакции циклоприсоединения

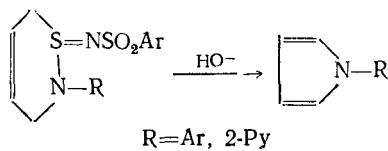
Органические тиодииимиды способны к реакциям $[4\pi+2\pi]$ - и $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения. Первые представлены 1,4-циклоприсоединением к 1,3-диенам и 1,3-циклоприсоединением к дифенилкетену, вторые — 1,2-циклоприсоединением гетерокумуленам и олефинам.

бис(Арилсульфонил)тиодииимиды 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].



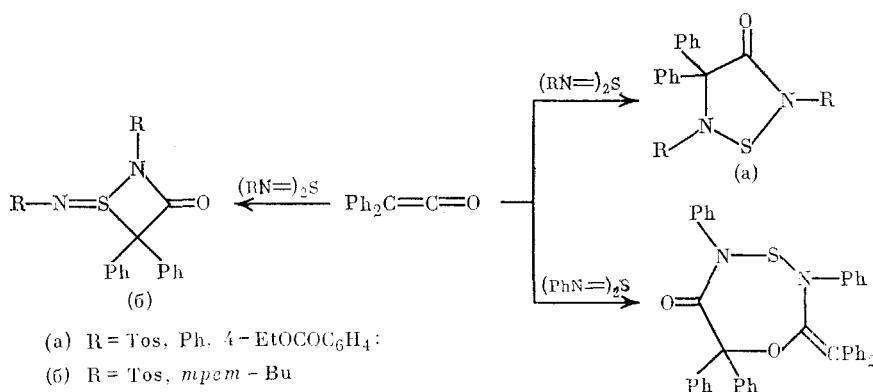
Аналогично реагируют с диенами *бис*(карбалкокси)- и *бис*(ароил)тиодииимиды [77, 79].

Несимметричные тиодииимиды, имеющие неэквивалентные SN-связи, например, N-алкил- и N-арил(гетарил)-N'-арилсульфонилтиодииимиды, реагируют лишь по SN-связи, удаленной от сульфонильной группы [63, 80, 145]. Кислотный гидролиз тиазинов протекает так же, как для 2-арилсульфонил- и 2-карбалкоксипроизводных, 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].

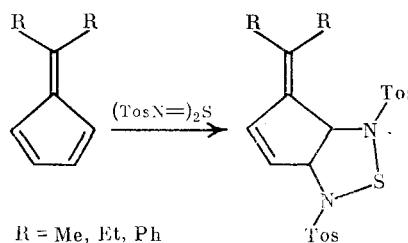


Скорость реакции тиодиимидов с 1,3-диенами зависит от характера заместителя у азота. Если *бис*(арилсульфонил)тиодиимиды реагируют с выделением тепла, то N-арил-N'-арилсульфонилтиодиимиды — только при нагревании. Электроноакцепторные заместители в арильном радикале ускоряют реакции, электронодонорные — 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, 58, 80].

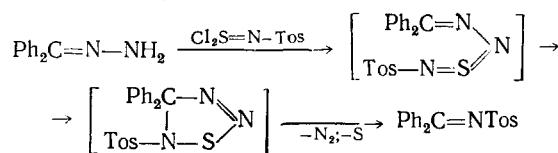
С дифенилкетеном *бис*(тозил)-, *бис*(фенил)- и *бис*(4-карбэтокефенил)тиодиимида при 70—80° С дают продукты 1,3-циклогексаприсоединения с восстановлением S(IV) до S(II)—3,3-дифенил-2,5-диарил(диарилсульфонил)-1,2,5-тиадиазолидоны-4 [146—148]. При температуре —15÷0° С реакция дифенилкетена с *бис*(тозил)тиодиимидом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

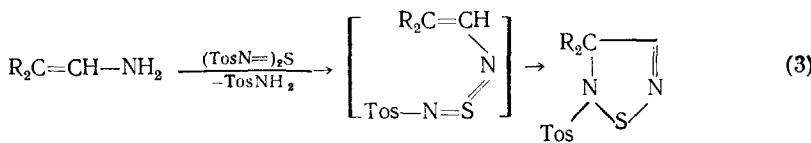


С дихлоркетеном *бис*(*трет*-бутил)тиодиimid при 70° С образует продукт 1,2-циклогексаприсоединения [149]. С *бис*(трифторметил)тиокетеном *бис*(алкил)- и *бис*(арил)тиодиимида реагируют с образованием соответствующих кетенимидов. Никаких данных о механизме не получено, однако не исключено, что реакция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

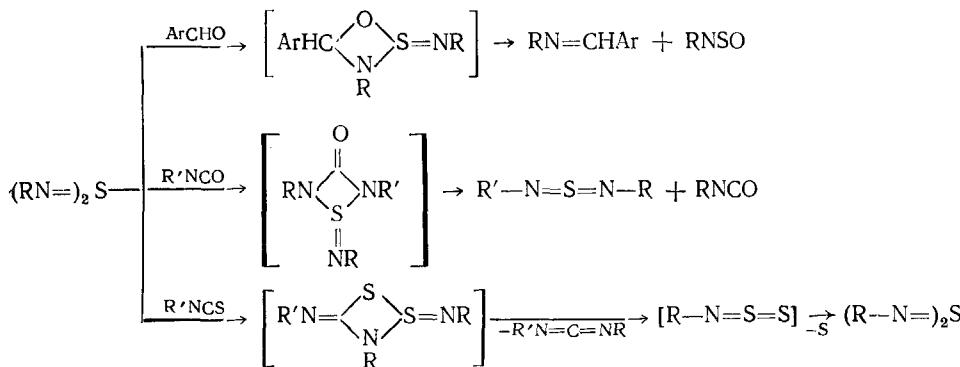


Своеобразное внутримолекулярное 1,3-циклоприсоединение тиодиimidной группы к азометиновой связи, вероятно, имеет место при реакции S,S-дихлор-N-тозилсульфимина с бензофенонгидразоном, приводящей к шиффову основанию, элементарным азоту и сере [152]. Стадию переаминирования и внутримолекулярного циклоприсоединения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

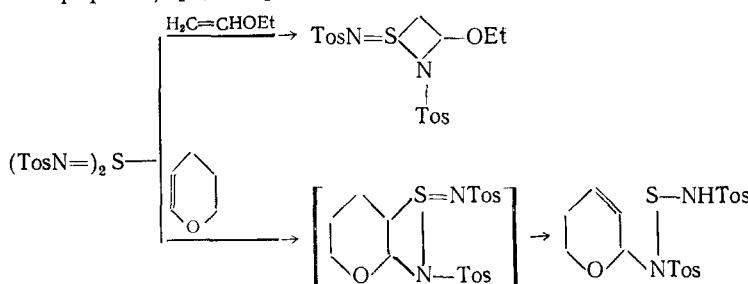




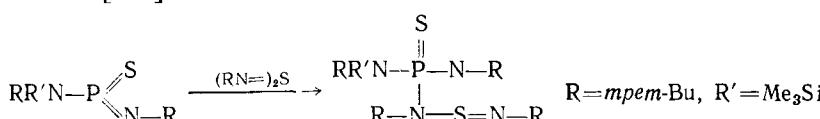
Через стадию $[2\pi+2\pi]$ -цикlopрисоединения протекают, вероятно, некоторые реакции *бис(трет-бутил)тиодинимида*, такие как взаимодействие с альдегидами³, изоцианатами и изотиоцианатами. Циклоаддукты распадаются таким образом, что в итоге наблюдаются реакции обмена фрагментами [154].



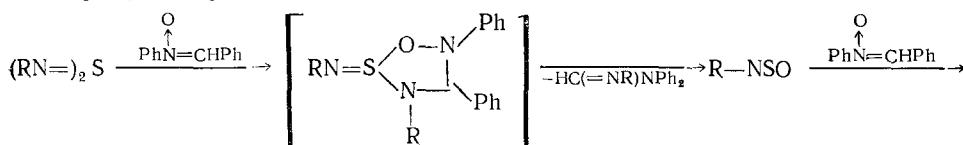
Еще одним примером 1,2-цикlopрисоединения является взаимодействие *бис(тозил)тиодинимида* с «электронообогащенными» олефинами (виниловыми эфирами) [1, 137].



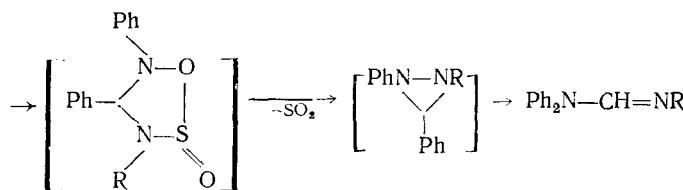
Интересно отметить, что тиодинимиды вступают в реакцию 1,2-цикlopрисоединения не только к углерод-углеродной двойной связи, но и к связи $\text{P}=\text{N}$ [155].



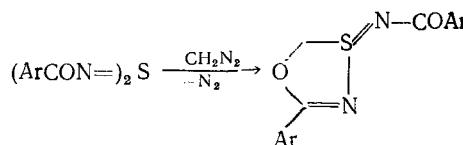
бис(Арилсульфонил)- и *бис(бензоил)тиодинимиды* легко реагируют с C,N -дифенилнитроном образуя соответственно N,N -дифенил- N' -арилсульфонилформамидины [120] и N,N -дифенил- N' -бензоилформамидины [121]. Не исключено, что эта реакция начинается с 1,3-диполярного цикlopрисоединения нитрона к тиодинимидной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



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



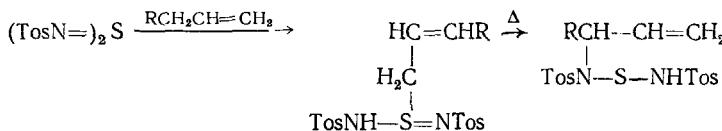
Реакция *bis*(ароил)тиодииимида с диазометаном, приводящая к 3-ароилимино-5-арил-1,3,4-оксатиазолинам [156], включает, вероятно, хелетропное циклоприсоединение синглетного карбена к квази-1,3-бутадиеновой системе, образованной связями C=O и S=N исходного тиодииимида.



Теоретическое рассмотрение реакций циклоприсоединения тиодиими-дов показывает, что термические реакции 1,4- и 1,3-циклоприсоединения разрешены по симметрии; 1,2-циклоприсоединение разрешено по сим-метрии только для *цис,транс*-изомеров и может осуществляться посред-ством перекрывания ВЗМО тиодиимида и НВМО олефина [113].

5. Еновый синтез

бис(Тозил)тиодиimid взаимодействует с многими алкенами с образованием аллильных сульфинамидинов, способных при дальнейшем нагревании к 2,3-сигматропной перегруппировке [119, 157, 158].

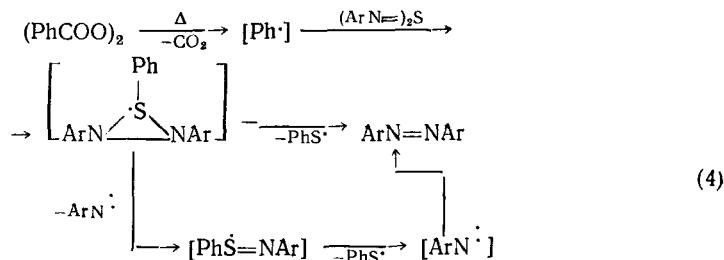


Относительная реакционная способность еновых соединений, регио- и стереоселективность реакции подробно изучены [158]. В обзоре [159] рассмотрено препаративное применение этой реакции для получения первичных аллиламинов.

6. Взаимодействие со свободными радикалами

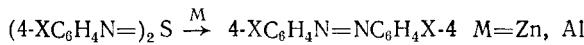
бис(*трет*-Бутил)тиодимид легко присоединяет радикалы вида $R_n\dot{M}$ (например, F_3C , Me_3Si , $(n\text{-}Bu)_2S$, F_3CS , $(EtO)_2PO$) с образованием относительно устойчивых азот-центрированных радикалов *трет*- $BuNSN$ (*Би-трет*) MR_n [160].

Иным путем протекает взаимодействие бис(арил)тиодиимида с фенильным радикалом при кипячении в бензоле эквимолярных количеств перекиси бензоила и тиодиимида. Реакция приводит к бифенилу, дифенилдисульфиду и соответствующему азосоединению. Предложенный для нее механизм показан на схеме (4). В небольшой степени в реакции участвуют также арилнитрены [161].



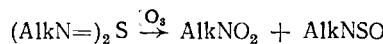
7. Десульфурирование металлами

Реакция *bis*(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].



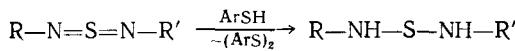
8. Окисление

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



9. Восстановление

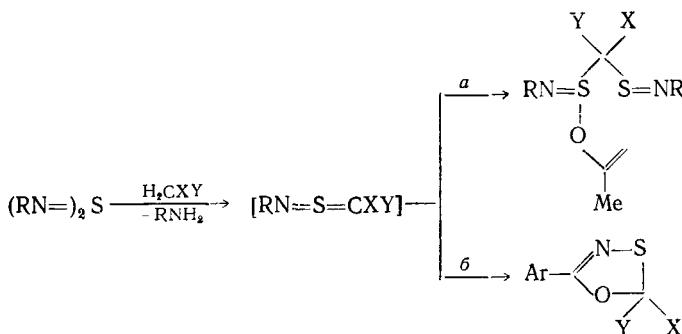
N,N' -Диарилсульфонил-, N,N' -диароил- и N -фенилсульфонил- N' -арилтиодиимиды легко восстанавливаются тиофенолами [136, 162].

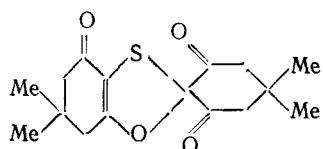


bis(Тозил)тиодиimid также восстанавливается в N,N' -*bis*(тозил)диаминсульфан гидразобензолами, гидрохиноном, пирокатехолом и дигидронафталинами, в большинстве случаев в мягких условиях [136].

10. Взаимодействие с СН-кислотами

N,N' -Диарилсульфонилтиодиимиды в молярном отношении 1 : 1 реагируют с ацетилацетоном, ацетоуксусным и малоновым эфирами, образуя 4,6-*bis*(арилсульфонилимино)-3-окса-4,6-дитиа-1-циклогексены [163]. При действии *bis*(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 *bis*(арилсульфонил)метаны с *bis*(арилсульфонил)тиодиимидаами не реагируют [163]. При взаимодействии *bis*(ароил)тиодиимидов с ацетилацетоном, дибензоилметаном и димедоном получаются производные 1,3,4-оксатиазола [165]. Предполагается [163—165], что интермедиатами в этих реакциях являются тион-S-имиды:



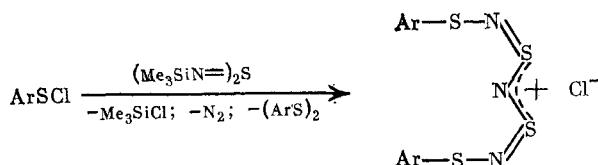


a) $R=ArSO_2$; $X=Y=COMe$; $X=COMe$, $Y=CO_2Et$
 6) $R=ArCO$; $X=Y=COMe$; $X=Y=COPh$

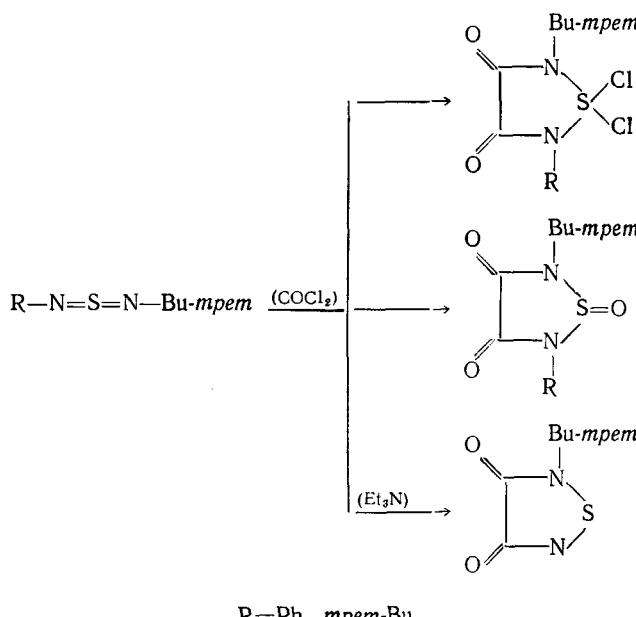
(I)

11. Прочие реакции

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



Реакция тиодиимида 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].



Молекулярные ионы *бис*(арил)-, N-пентафторфенил-*N'*-фенил- и *бис*- (пентафторфенил)тиодиимидов по данным масс-спектрометрии подвергаются циклизации, теряя *ортого*-заместитель в ароматическом кольце и образуя ионы бензтиадиазольного типа с четным числом электронов [128, 169]. *бис*(Фенил)тиодиимид 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, $-S-N=S=N-$ и $-S-N=S=N-S-$, фрагментируются как прямым расщеплением сера-азотной цепи, так и после внутримолекулярной перегруппировки, приводящей к образованию четырех- и пятичлененных циклов. Вклад прямой фрагментации растет с ростом длины сера-азотной цепочки. Переход от

фенильных производных к пентафторфенильным относительно слабо склоняется на основных реакциях фрагментации, несмотря на большое химическое различие групп C_6H_5 и C_6F_5 [128].

Таким образом, химия органических соединений, содержащих тиодиимидную группу, представляет собой интересный и развивающийся раздел современной элементоорганической химии. Дальнейшее развитие этой области будет связано, по-видимому, с изучением соединений, содержащих 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 крайне 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., Шейкман И. Э. Ж. общ. химии*, 1966, т. 36, с. 428.
11. *Зубарев А. В., Доленко Г. Н., Куподер С. А., Мазалов Л. Н., Полещук О. Х., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Ж. орг. химии*, 1980, т. 16, с. 390.
12. *Dolenko G. N., Zubarev 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. 727.
25. *Appel R., Kohnke J. Chem. Ber.*, 1970, B. 103, S. 2152.
26. *Марковский Л. Н., Шермолович Ю. Г., Половоцкий 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., Mewis 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., Kuckeritz H. Angew. Chem.*, 1962, B. 74, S. 177.
31. *Golloch A., Kuss M. Z. Naturforsch.*, 1974, B. 29b, S. 320.
32. *Brands G., Golloch A. Ibid.*, 1982, B. 37b, S. 568.
33. *Kuppert 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., Wolmershäuser G. Angew. Chem. Int. Ed.*, 1975, v. 14, p. 485.
36. *Tesky F. M., Mewis R., Krebs B. Ibid.*, 1979, v. 18, p. 235.
37. *Roesky H. W., Diell 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., Dinjus 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. *Зубарев А. В., Доленко Г. Н., Круподер 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., Gollobach 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. Glemsler 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., Кирсанов 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., Кирсанов 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. Bucholtz 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. Matalka 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. Gollobach A., Kuss M. Z. Naturforsch., 1972, B, 27b, S. 1280.
74. Glander I., Gollobach A. J. Fluorine Chem., 1979, v. 14, p. 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., Кирсанов 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., Бальон Я. Г., Кирсанов А. В. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 2068.
80. Марковский Л. Н., Федюк Г. С., Бальон 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., Glemsler 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., Гамбараин 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., Бальон 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., Stuifkens 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., Glemsen 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., Баращенков 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. Kanja 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. 203.
127. Brands G., Golloch A. Z. Naturforsch. 1983, B. 38b, S. 326.
128. Brands G., Golloch 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. Кирсанов А. В., Левченко Е. С., Бальон Я. Г. В кн.: Химия, сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. т. 9, М.: Вышш. 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. Kuypers 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., Glemsen 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., Пелькис Н. П. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 453.
163. Левченко Е. С., Буёнок 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., Kuypers 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