

УДК 547.818.59.1.07; 547.736, 732, 547.665.07, 269, 1+547, 279, 52; 223

## СИНТЕЗ НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

*Караурова Е. Н.*

Рассмотрены новые синтезы насыщенных циклических сульфидов и их функциональных производных. Обращено внимание на направленность реакций, чистоту целевых продуктов и их выходы, а также на связь между строением и свойствами циклических сульфидов.

Библиография — 142 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	938
II. Моноциклические сульфиды . . . . .	938
III. Полициклические сульфиды . . . . .	954

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние 10–15 лет резко возросло число исследований в области химии органических соединений серы. Интенсивно развивается химия насыщенных циклических сульфидов. Они являются важными моделями при изучении гетероатомных соединений нефти, а также исходными веществами для синтеза полимеров, полифункциональных биологически активных соединений и экстрагентов тяжелых металлов.

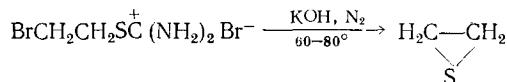
В данном обзоре освещены новые синтезы насыщенных циклических сульфидов за 1970–1984 гг. Указаны выходы сульфидов (кроме тех случаев, когда они не приведены в цитируемых работах, или же метод синтеза не является препаративным). Если за это время опубликованы обзоры или монографии, то рассмотрены лишь важнейшие работы, главным образом, появившиеся позднее.

## II. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

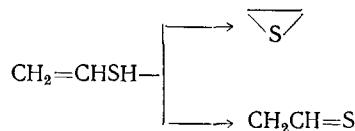
## 1. Тиираны

Синтезы тииранов, опубликованные до 1976 г., рассмотрены в монографии [1]. В этой книге методы синтеза тииранов систематизированы по типам реакций образования цикла (в том числе гомолитическое замыкание по связи C=C или C=S и гетеролитическое замыкание в результате анионотропных или катионотропных превращений). В лаконичном обзоре [2] обобщены наиболее важные методы синтеза тииранов, опубликованные по 1980 г.

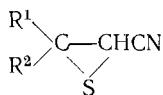
Недавно тииран получили путем циклизации бромида S(2-бромэтил)-изотиурония при нагревании с водной щелочью [3]:



Показано [4], что при синтезе винилтиола из винилхлорида и сероводорода в паровой фазе образуется до 30% тиирана, вероятно, в результате изомеризации винилтиола:

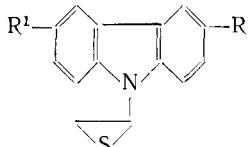


Известным способом – конденсацией  $\alpha$ -окисей с роданистым калием синтезированы [5] нитрилы замещенных тиоглицидных кислот



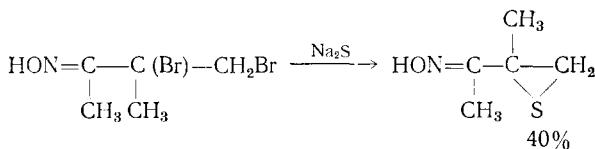
где  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ; для предотвращения десульфурирования этих соединений рекомендуют вести реакцию при  $\text{pH } 6,3-7$ .

Получение карбазолилтииранов с электроноакцепторными заместителями в карбазольном фрагменте описано в работе [6]:

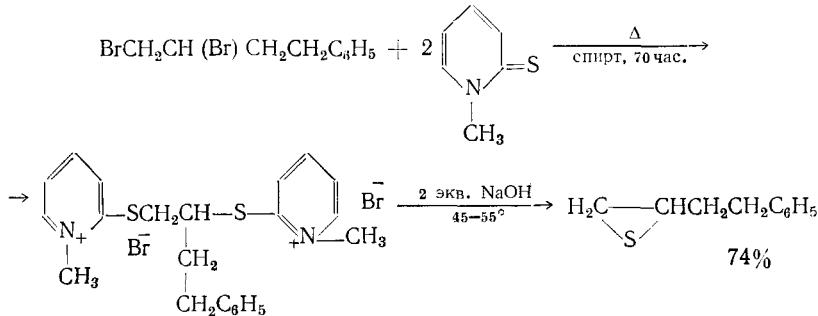


$\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2; \text{R} = \text{R}^1 = \text{Br}$  или  $\text{COCH}_3$

Считалось, что взаимодействие вицинальных дигалогеналканов с сульфидом натрия приводит лишь к полимерам [1]. Недавно, однако, удалось осуществить синтез тииранов исходя из 1,2-дибромалканов. При взаимодействии оксима 3,4-дибром-3-метилбутанона-2 с избытком сульфида натрия в ацетоне при  $20^\circ$  был получен 2-( $\alpha$ -оксиминоэтил)-2-метилтииран [7]:

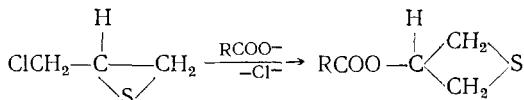


Японскими химиками [8] был предложен метод получения 2-фенетилтиациклоалканов из 1-фенетил- $\omega$ -дибромалканов и N-метил-2[1H]-пиридинтиона; так, из 1-фенетил-1,2-дибромэтана получен фенетилтииран:



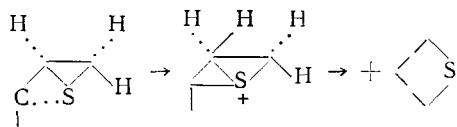
## 2. Тиетаны

Некоторые методы синтеза тиетанов (главным образом арилтиетанов) рассмотрены в обзоре [2]. Нуретдинова и Арбузов с сотрудниками изучали условия образования производных тиирана и тиетана под действием нуклеофильных агентов на этилтиогалогенидрины [9, 10]. Они нашли, что при действии ацетатов, хлорацетатов, метилакрилатов и бензоатов натрия и калия в водных растворах на хлорметилтииран образуются исключительно 3-ацилокситиетаны:

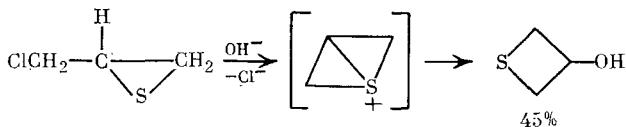


При этом происходит тииран-тиетановая перегруппировка, механизм ко-

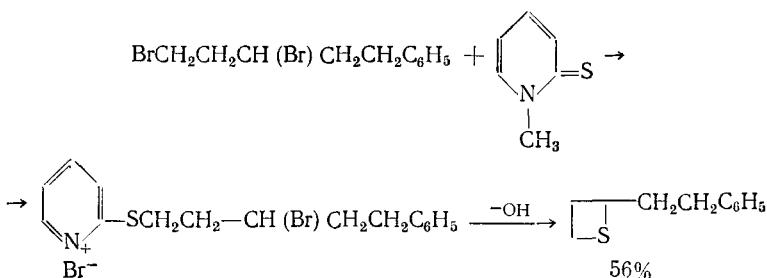
торой авторы связывают с образованием промежуточного неклассического тиабициклоалканового катиона; катионотропные превращения последнего приводят, по мнению авторов [1], к производным тиетана:



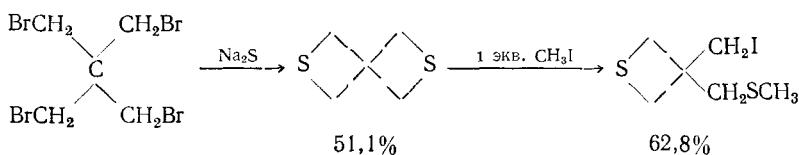
Предполагается [1], что по такому же механизму протекает и превращение эпитиохлоргидрина в 3-гидрокситиетан при действии водной щелочи [11]:



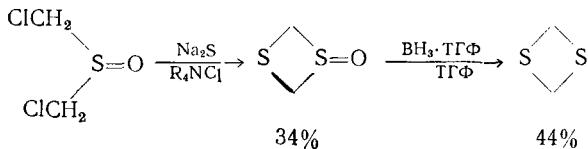
2-Фенетилтиетан можно получить при продолжительном нагревании 1-фенил-3,5-дibромпентана с N-метил-2(1Н)-пиридинтионом и последующей обработке продукта реакции водной щелочью [8]:



Циклоконденсацией пентаэритритилбромида с сернистым натрием в водном спирте синтезировано производное тиетана — дитиаспирогентан; при действии иодистого метила он превращается в 3-иодметил-3-метилтиометилтиетан [12]:

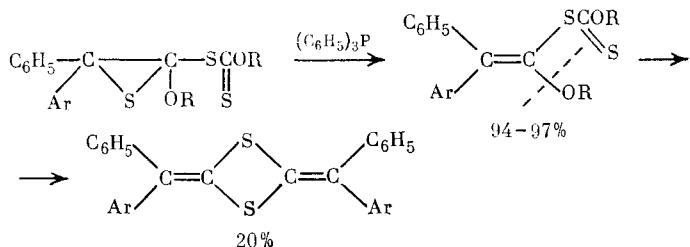


В 1982 г. [13] впервые получен 1,3-дитиетан и исследованы его свойства. бис(Хлорметил)сульфоксид циклизуется в 1,3-дитиетаноксид при действии сернистого натрия в водной среде в присутствии катализатора фазового переноса — триакприлилметиламмонийхлорида (при аналогичной реакции с бис(хлорметил)сульфидом получается лишь полимер). 1,3-Дитиетаноксид восстановливали в 1,3-дитиетан при комнатной температуре действием комплекса боранетрагидрофуран:

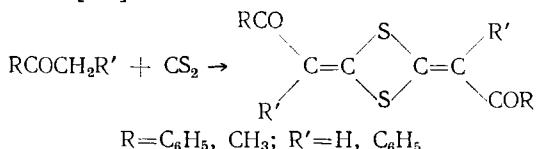


При продолжительном хранении 1,3-дитиетан превращается в тример тиоформальдегида.

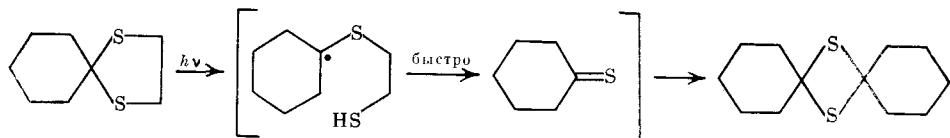
Производные 1,3-дитиетана — димеры тиокетенов — были получены [14] путем мягкого десульфурирования 2-алокси-2-ацилтиотиранов третичными фосфинами и последующего термолиза тиокетеналей по схеме:



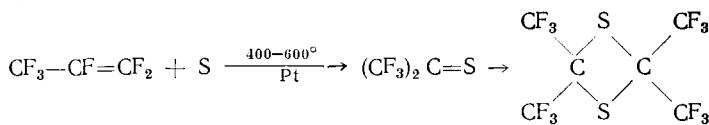
Димеры тиокетеналей (дезаурины) можно получить с умеренными выходами при нагревании карбонильных соединений с сероуглеродом в присутствии едкого кали [15]:



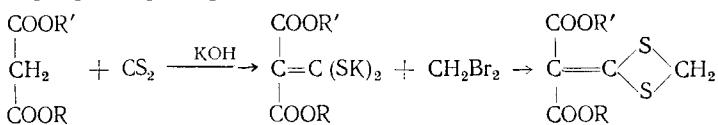
Тиоацеталь циклогексанона превращается при действии УФ-света в *спиро*-1,3-дитиетан; реакция протекает по радикальному механизму с промежуточным элиминированием радикала  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  и образованием циклогексантиона, который димеризуется в *спиро*-1,3-дитиетан [16]:



Гексаафтортоацитон также димеризуется в замещенный дитиетан [17]:



Дитиетанилиденмалонаты запатентованы в качестве фунгицидов; их рекомендуют получать, действуя сероуглеродом на эфиры малоновой кислоты в присутствии щелочей; продукты реакции обрабатывают дигалогенметаном [18], например:



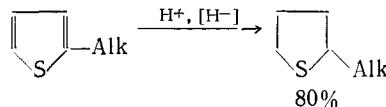
Выходы целевых продуктов 52,8–88%.

### 3. Тиоланы

Синтезы алкил- и арилтиоланов и тианов, известные до 1969 г., рассмотрены в монографии [19]. С тех пор были предложены новые методы синтеза описанных ранее тиоланов, а также усовершенствованы известные методы. При этом степень чистоты целевых сульфидов устанавливается с применением газовой хроматографии и спектральных методов. Многие тиоланы и тианы, охарактеризованные ранее, до широкого использования этих методов контроля, без сомнения содержали значительные примеси структурных изомеров. Это необходимо принимать во внимание при обращении к старым данным, в частности, к тем синтезам, где предшественниками тиоланов и тианов служили дигромалканы.

Новый метод получения тиоланов, в том числе первого члена ряда — тиолана, это — ионное гидрирование тиофеновых соединений [20]. Оно заключается в последовательном присоединении к двойным связям про-

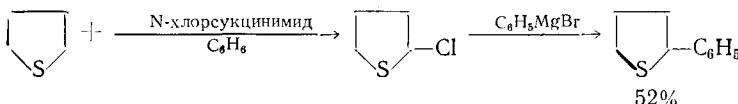
тона и гидрид-иона. На тиофены действуют триалкилсиланом в трифторуксусной кислоте.



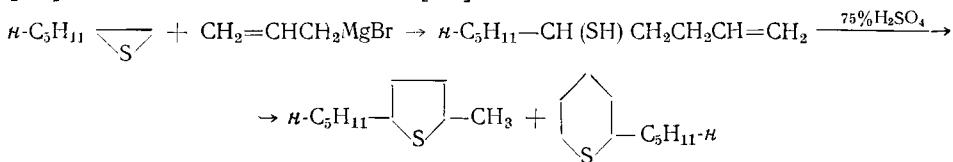
В дальнейшем гидрирующие системы были модифицированы [21] — при действии  $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{HCl}/\text{AlCl}_3$  в хлористом метилене на соответствующие тиофены были получены тиолан, 2-этил-, 2,5-диметил- и — впервые — 2,5-дифенилтиолан с выходами 25, 80, 75 и 66% соответственно. Вопросы стереохимии дизамещенных тиоланов авторы работы [21] не освещали.

В работе [22] для получения циклических сульфидов применен гидролиз алкилтиурониевых солей — способ, широко использовавшийся ранее для синтеза алкантиолов. Из 1-хлор-4-иодбутана и 1 эквивалента тиомочевины в спирте получен 2-(4-хлорбутил)тиуронийиодид, который незамедлительно обрабатывали разбавленным едким натром, в результате чего синтезирован тиолан с выходом 49%.

Предложен оригинальный общий метод синтеза 2-замещенных циклических сульфидов [23]. При хлорировании незамещенных циклических сульфидов N-хлорсукцинимидом в мягких условиях образуются 2-хлортиациклоалканы, которые затем при действии метил- или фенилмагнийбромида превращаются в 2-замещенные тиациклоалканы (без примеси изомеров с другим числом членов в цикле). Так были с хорошими выходами получены 2-метил- и — впервые — 2-фенилтиолан:

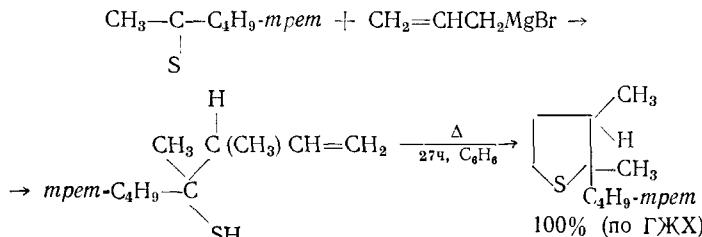


Весьма перспективные методы синтеза тиоланов и тианов основаны на циклизации ненасыщенных меркаптанов. Использование этих реакций позволило разработать общий метод синтеза пяти- и шестичленных циклических сульфидов [24]. Метод основан на взаимодействии тиарнов с аллилмагнийбромидом или с его гомологами, приводящем к  $\gamma,\delta$ -ненасыщенным тиолам. Внутримолекулярная циклизация последних по ионному механизму ведет к сульфидам с пятичленным циклом, а по свободнорадикальному — к сульфидам с шестичленным циклом; обычно образуется их смесь. По этой же схеме были получены (впервые) 2-метил-3-*n*-амил- и 2-метил-3-*n*-октилтиолан [25], 2-метил-4-фенилтиолан [26] и 2-метил-5-*n*-амилтиолан [27]:

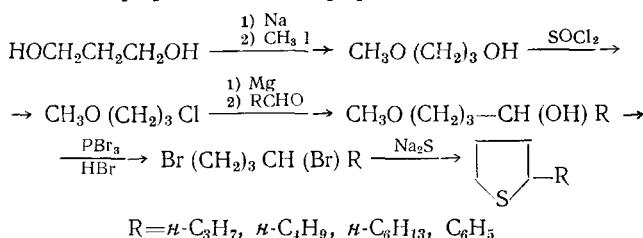


Общий выход сульфидов 47%, содержание дизамещенного тиолана (в смеси) 82%.

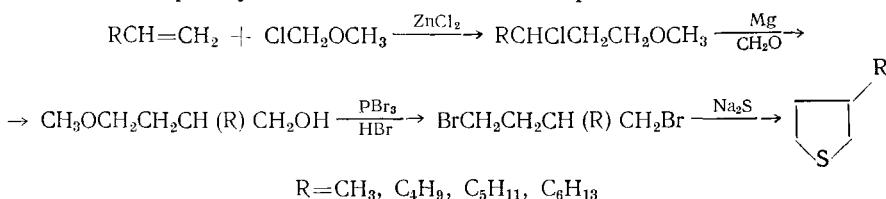
2,3-Диметил-2-*трет*-бутилтиолан впервые получен [28] действием на кротилбромид метил-*трет*-бутилтиона (по-видимому, при этом также сначала образуется ненасыщенный тиол):



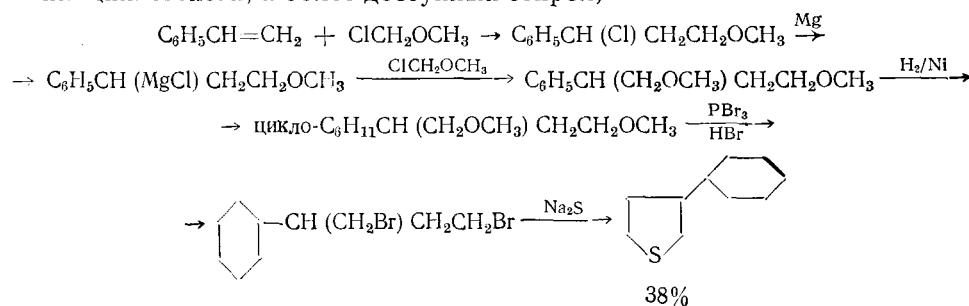
Дибромалканы — предшественники 2- или 3-замещенных тиоланов синтезированы из метилхлоралкиловых эфиров [29, 30]. Для получения  $\alpha$ -замещенных 1,4-дибромбутанов исходили из пропандиола-1,3; заместитель вводили, действуя соответствующим альдегидом на реактив Гриньяра из метилхлорпропилового эфира:



Выходы 2-замещенных тиоланов, считая на дибромиды, 50–80%, на метил-3-хлорпропиловый эфир — 27–53%. Алкилтиоланы, полученные по этой схеме, содержали 17–30% алкилтианов (с соответственно более коротким заместителем), образующихся за счет циклизации изомерных дибромалканов (использованный авторами метод бромирования приводит к трудно разделяемой смеси дибромидов). Для получения  $\beta$ -замещенных 1,4-дибромбутанов исходили из  $\alpha$ -олефинов:



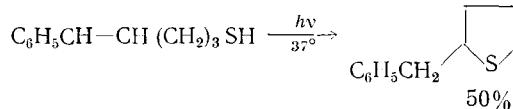
3-*n*-Бутил- и 3-*n*-гексилтиолан получены впервые. Выходы 3-замещенных тиоланов (на дибромиды) 64–81%. Авторы [29, 30] впервые синтезировали также 3-циклогексилтиолан; при этом они использовали не винилциклогексан, а более доступный стирол,



Полученный по этой схеме 3-метилтиолан был «хроматографически чист», остальные 3-замещенные тиоланы, как и 2-замещенные, содержали около 20% изомерных тианов.

Тиоланы, полученные по методам, описанным в работах [27] и [29], удается отделить от сопутствующих тианов с помощью препаративной газожидкостной хроматографии.

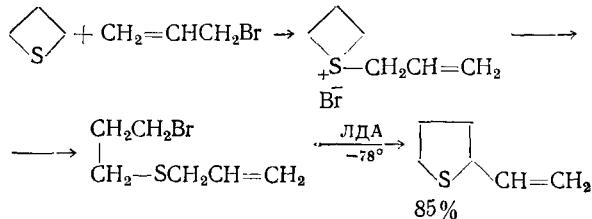
Фотолиз этиленовых меркаптанов обычно приводит к смеси двух изомерных тиациклоалканов с разным числом членов в цикле [31]. Однако 2-бензилтиолан образуется без примеси изомерного тиана [31]:



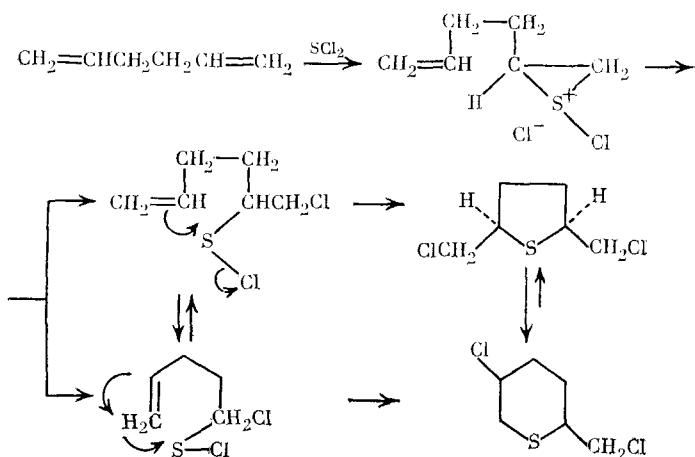
2-Фенетилтиолан получен авторами [8] с выходом 65% из 1-фенил-3,6-дибромгексана и N-метил-2(1Н)-пиридинтиона аналогично описанному выше для 2-фенетилтианта.

Новые функциональные производные тиолана получали как из соответствующих ациклических предшественников, так и функционализацией тиоланов.

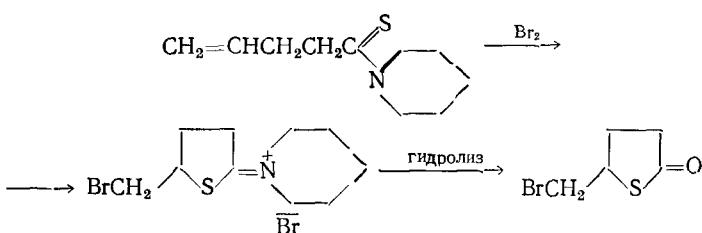
Исходя из тиетана и бромистого аллила получен 2-винилтиолан [32]. Образующийся при взаимодействии этих реагентов аллилтиетанийбромид неустойчив и перегруппировывается в аллил-3-бромпропилсульфид, который при действии литий-дизопропил амида (ЛДА) превращается в 2-винилтиолан:



Недавно показано [33], что, вопреки данным работы [34], реакции двуххлористой серы с гексадиеном не являются региоспецифичными. При этом образуется *цис*-2,5-дихлорметилтиолан и 2-хлорметил-5-хлортиан (60 : 40). При 20° постепенно происходит изомеризация и при термодинамическом равновесии соотношение 35 : 65, общий выход аддуктов 80%. Разделить их удалось, однако, лишь окислив предварительно в сульфоны (последние разделили дробной кристаллизацией).

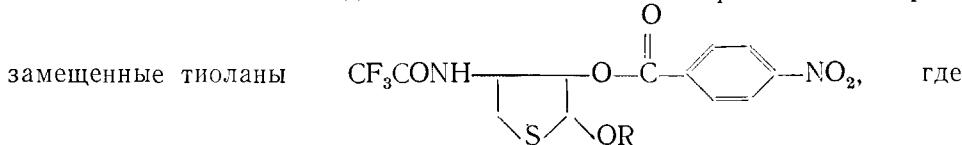


5-Замещенные тиолан-2-оны получают [35] с помощью бромирования или иодирования тиоамидов аллилуксусной кислоты — при этом происходит гетероциклизация и образуются галометилиминонийтиолангалогениды с выходами до 81%, например:



Исходные тиоамиды получают кипячением амидов  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CONR}_2$  ( $\text{NR}_2$  — пиперидил, морфолил,  $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NHCH}_3$ ) с  $\text{P}_2\text{S}_5$  в бензole; установлено, что реакция «иодциклизации» имеет первый порядок как по иоду, так и по тиоамидам.

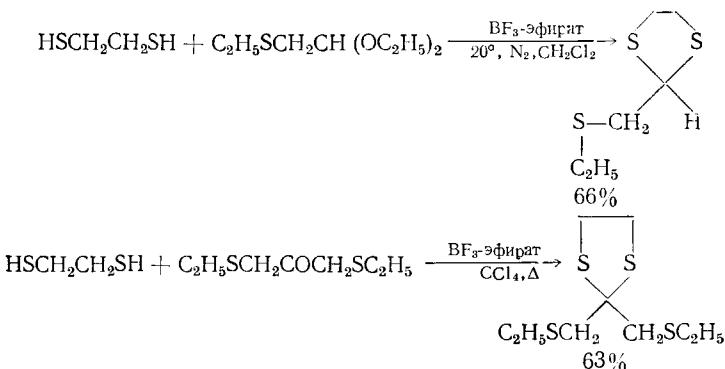
Исходные вещества для синтеза аналогов адриамицина – трех-



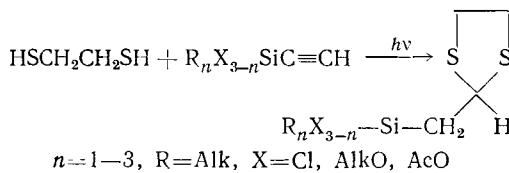
$R = COCH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$ , циклогексил, получены [36] из 3,4-дигидрокси-тиолана с помощью последовательного восстановления, трифторацетилирования, этерификации и алкохилирования.

Некоторые реакции образования дитиоланов и тритиокарбонатов — производных 1,3-дитиолан-2-тионов приведены в монографии [1].

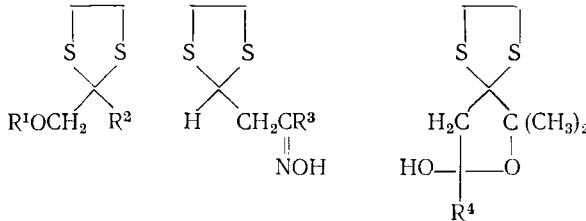
В последние годы синтезировано большое число 2-замещенных 1,3-дитиоланов. Гетероцикл обычно конструируют, используя 1,2-этандитиол. При конденсации этого тиола с диэтилацеталем 2-(этилтио)ацетальдегида или с 3,7-дитиа-5-нонаноном, получены 2-(этилтиометил)- и 2,2-бис(этилтиометил)-1,3-дитиолан [37]:



2-Кремнийзамещенные 1,3-дитиоланы образуются при фотохимическом взаимодействии 1,2-этандитиола с этинилсиланами [38]:



С целью получения соединений с фунгицидными свойствами синтезированы 2-замещенные 1,3-дитиоланы [39]:

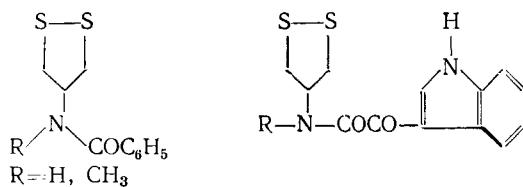


$R^1=CH_3$ ,  $CCl_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $m\text{-}C_6H_4NO_2$ ;  $R^2=H$ ,  $CH_2OCH_3$ ,  $C_6H_5$ ;  $R^3=C_6H_5$ ,  
 $2\text{-тиенил}$ ;  $R^4=2\text{-фурил}$ ,  $2\text{-тиенил}$

Из числа этих соединений *спиро*-1,3-дитиоланы, особенно соединение с  $R^4=2$ -тиенил, оказались весьма активными против фитофтороза томатов.

Также с целью получения биологически активных препаратов прямым ацилированием 4-амино-1,2-дигидроланов были синтезированы [40] 4-N-

ацил-1,2-дитиоланы:



#### 4. Тианы

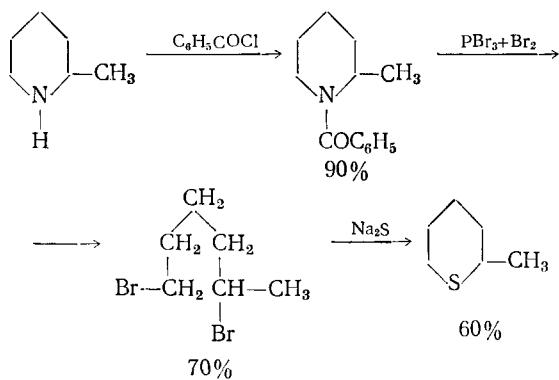
За последние 15 лет синтезировано много новых моно- и полиалкиль и арилтианов.

Первый член ряда — тиан — получен двумя новыми способами: с выходом 80% из 1-хлор-5-иодпентана и тиомочевины аналогично описанному выше [22] для тиолана, и с выходом 76% из этиленсульфида и аллилмагнийбромида [41] (по схеме, предложенной годом раньше [24]). Авторы работы [41] направляли циклизацию первоначально образующегося тиола в сторону образования тианов следующим приемом: тиолат магния разлагали раствором хлористого аммония, полученный при этом неочищенный тиол незамедлительно подвергали кипячению в присутствии инициатора радикальных реакций — азо-бис-изобутиронитрила.

Аналогично из этиленсульфида с металлил-, кротил- или циннамилмагнийбромидом были получены [41] 3-метил-, 4-метил- и (впервые) 4-фенилтианы с выходами 70—74%. Из аллилмагнийбромида и пропилен- или изобутиленсульфида получены [41] 2-метил- и 2,2-диметилтиан с выходами 60%. Отсутствие примеси изомерных тиоланов указывало на селективное расщепление менее пространственно-затрудненной C—S связи в этиленсульфидах [41].

Из аллилмагнийбромида и гептенсульфида синтезирована [27] с выходом 68,7% смесь, содержащая 75% 2-*n*-амилтиана, который выделен газовой хроматографией (циклизацию промежуточного децен-5-тиола вели при действии УФ-облучения). Из этиленсульфида и соответствующих алкенилмагнийбромидов аналогично были получены [25] 4-*n*-амилтиан (выход 47%) и 4-*n*-октилтиан (выход 44%), а из стирилэтиленсульфида и аллилмагнийбромида — 3-фенилтиан с выходом около 25% [26].

2-Метил-, 4-метил- и 4-*трет*-бутилтианы получены исходя из соответствующих алкилпиперидинов по схеме [42]:

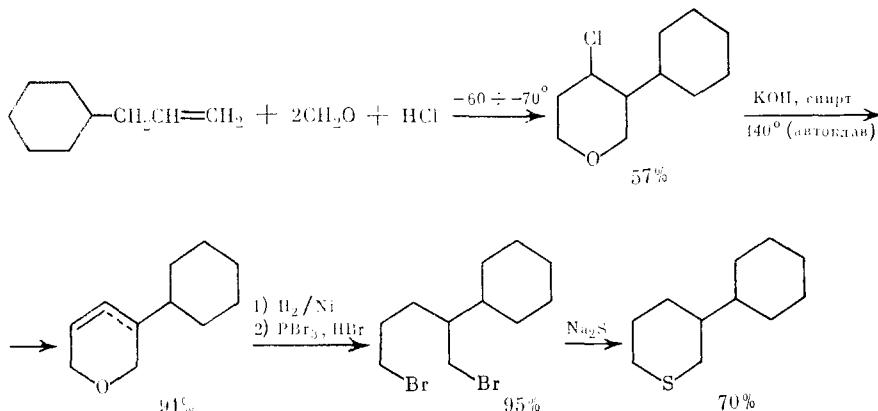


Синтез включает всего три стадии (если, конечно, алкилпиперидины доступны).

2-Метил- и (впервые) 2-фенилтиан были получены [23] исходя из тиана аналогично рассмотренному выше синтезу 2-фенилтиолана [23] (выходы соответственно 51 и 56%).

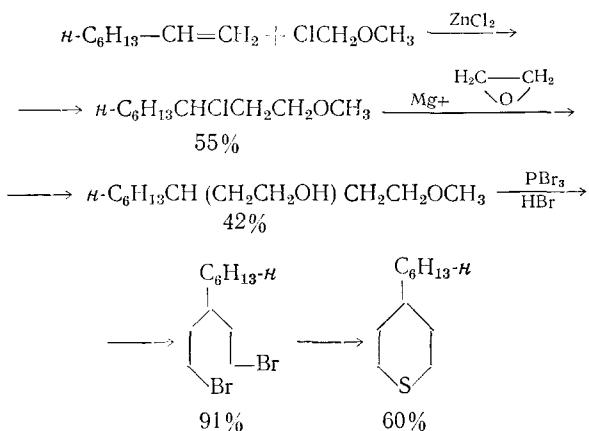
2-Фенилтиан синтезировали [8] из 1-фенил-3,7-дибромгептана и N-метил-2(1Н)-пиридинтиона, выход 40%.

1,5-Дибромпентаны — предшественники 3- и 4-замещенных тианов — получены исходя из  $\alpha$ -олефинов [43, 44]. Для получения  $\beta$ -замещенных 1,5-дибромпентанов сначала конденсацией  $\alpha$ -олефинов с параформом синтезировали 3-алкилтетрагидропирраны [43]:



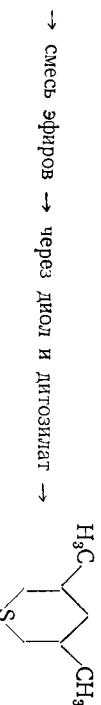
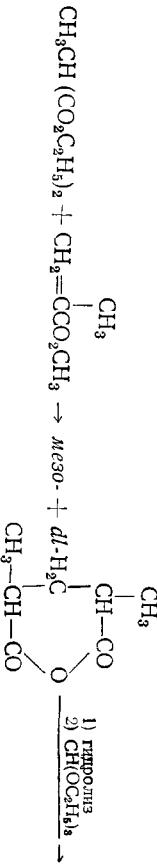
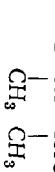
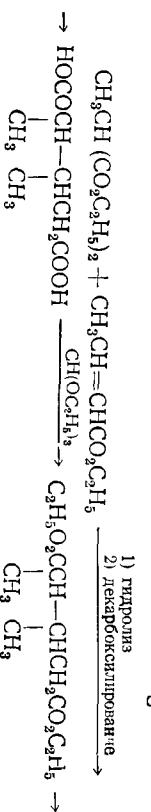
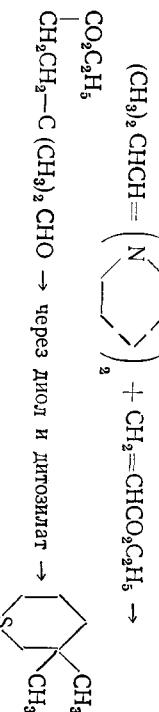
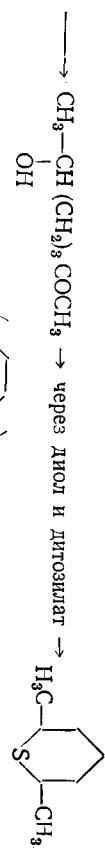
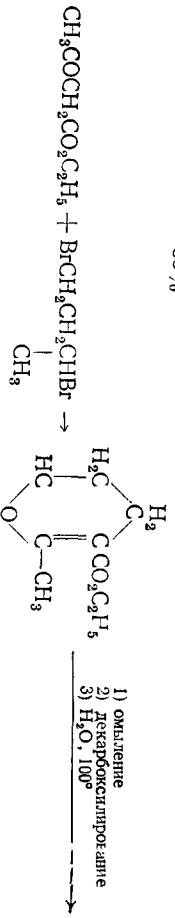
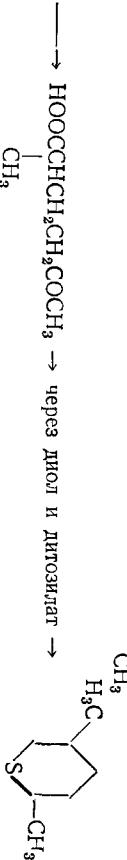
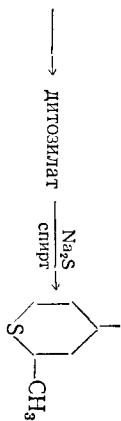
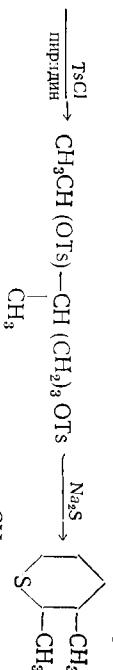
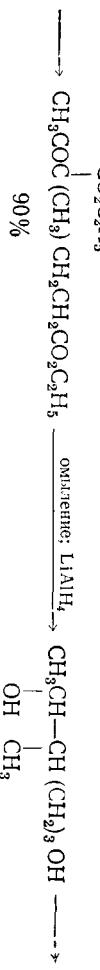
Авторы модифицировали способ размыкания тетрагидропиранового кольца, заменив серную кислоту трехбромистым фосфором. Удорожание синтеза компенсируется тем, что при этом выход и чистота дибромидов существенно повышаются. Этот прием был успешно использован авторами в последующих работах при расщеплении простых эфиров. По приведенной выше схеме синтезировали [43] 3-*n*-бутил-, 3-*n*-гексил- и (впервые) 3-циклогексилтиан, выходы 85, 88 и 70% соответственно.

Для получения  $\gamma$ -замещенных 1,5-дибромпентанов углеродную цепь наращивали в два приема [44]:



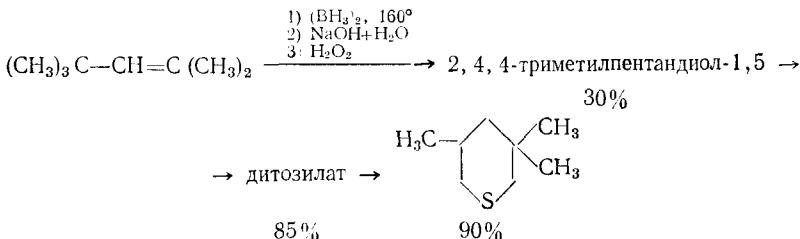
По этому способу авторы получили [44] 4-метил-, 4-*n*-бутил-, 4-*n*-амил-, 4-фенилтиан, а также (впервые) 4-*n*-гексил- и 4-циклогексилтиан; выходы соответственно 86, 68, 80, 40, 60 и 70%.

С целью исследования конформаций с применением ЯМР<sup>13</sup>С в 1977 г. [42] выполнен обширный синтез диметилтианов; 13 тианов синтезированы впервые, это — *цис*- и *транс*-изомеры 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-диметилтианов и 3,3-диметилтиан. Все эти соединения получены восстановлением соответствующих предшественников алюмогидридом лития до 1,5-диолов (выходы 90%), которые затем переводили в 1,5-дитозилаты (выходы до 80%), а из них конденсацией с Na<sub>2</sub>S получали смеси *цис*- и *транс*-изомерных диметилтианов (выходы 65—85%). Стереоизомеры разделяли с помощью препаративной газожидкостной хроматографии. Все предшественники 1,5-диолов получены из вполне доступных соединений по схемам:

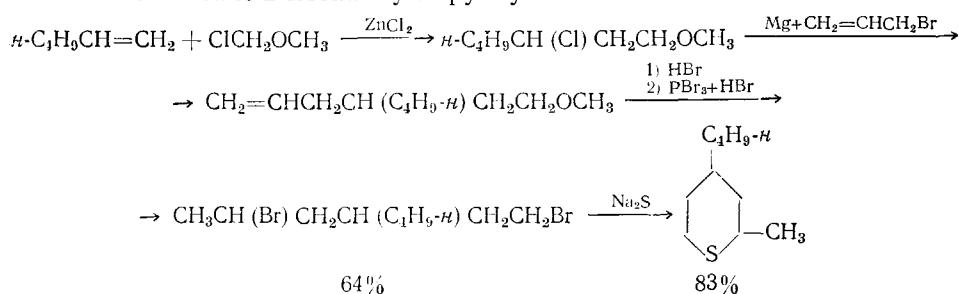


*цис*-3,5-Диметилтиан можно получить и без применения препаративной газожидкостной хроматографии: *мезо*- и *dl*-диметилглутаровый ангидрид разделяют кристаллизацией, *мезо*-форму (выход 25%) восстанавливают алюмогидридом лития в *мезо*-2,4-диметил-1,5-пентандиол, последний с помощью  $\text{PBr}_3$  переводят в дибромид (выход 80%), который обрабатывают  $\text{Na}_2\text{S}$ ; выход 3,5-диметилтиана 75%.

Этими же авторами [42] впервые получен 3,3,5-триметилтиан по схеме:



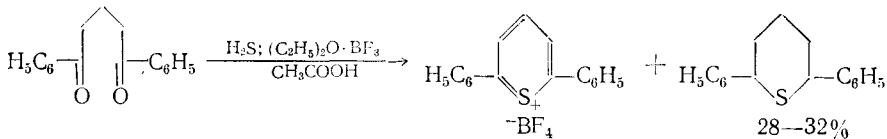
Авторы [45] использовали предложенную в работе [44] схему синтеза 4-замещенных тианов для получения 2,4-дизамещенных тианов. Наращивание углеродной цепи с помощью бромистого аллила позволило ввести в положение 2 метильную группу:



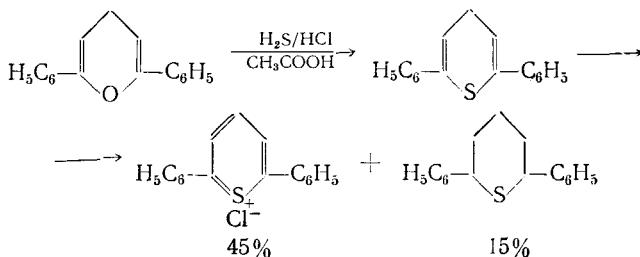
По этой схеме авторами [45] были впервые синтезированы в виде смеси *цикло-транс*-изомеров 2-метил-4-*n*-бутил-, 2-метил-4-*n*-амил- и 2-метил-4-фенилтиан (выходы 83–87%): стереоизомеры 2,4-диалкилзамещенных тианов разделили с помощью газожидкостной хроматографии. Смесь же *цикло*- и *транс*-2-метил-4-фенилтианов была окислена и полученная смесь стереоизомерных 1-оксидов разделена дробной кристаллизацией, после чего 1-оксиды восстановлены алюмогидридом лития до *цикло*- и *транс*-2-метил-4-фенилтианов [46]. Заменив бромистоводородную кислоту на DBr, авторы [46] получили по этой же схеме 2-монодейтеро-4-*n*-бутилтиан, выход 74%.

2,2-Дифенилтиан впервые получен гидрированием гем-дифенилтиан-циклогексена над 10% Pd/C в смеси равных количеств спирта и этил-акетата [47]. Гидрирование над таким же катализатором полиарил(алкил)-4Н-тиопиранов (в спирте при 100° и давлении водорода 5% атм) привело (с выходами 72–82%) к соответствующим полиарил(алкил)тианам – 2,6-дифенил-, 2,6-дифенил-4-метил, 2,4,6-трифенил-, 3,5-диметил-2,6-дифенил- и 3-метил-2,4,6-трифенилтиану [48].

Предложено еще несколько препаративных методов получения 2,6-дизамещенных тианов [49–52], например, из соответствующих 1,5-дизамещенных пентандионов-1,5 [49, 50]:

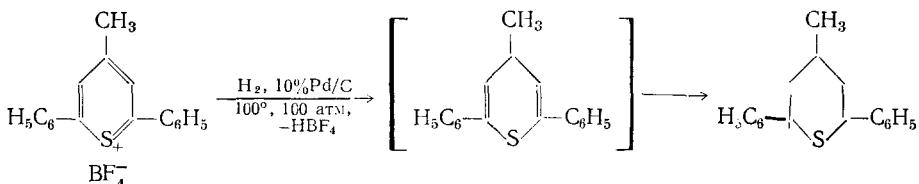


2,6-Дифенилтиап образуется, как было показано в работе [51], в результате диспропорционирования 2,6-дифенил-4Н-тиопирана:

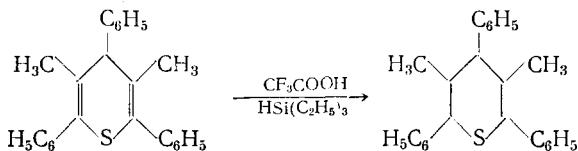


2,6-Дифенилтианы и соли тиапирилия легко разделить, используя различную растворимость в неполярных растворителях.

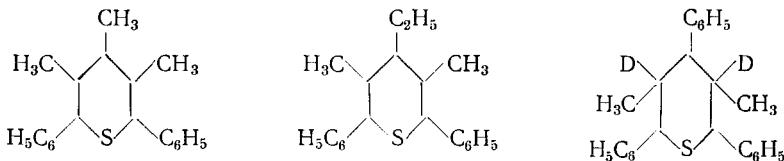
Дифенилтианы также гладко образуются при гидрировании солей тиапирилия [52] (выходы 65–79%); при этом первоначально образуются 4Н-тиопираны, например:



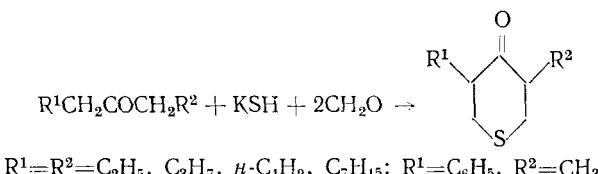
Для получения тианов из 4Н-тиопиранов можно применить реакцию ионного гидрирования. Из полизамещенных 2,6-дифенил-4Н-тиопиранов были получены соответствующие тианы при действии трифтормуксусной кислоты и активного донора гидрид-ионов — триэтилсилана [53]



Использование в ионном гидрировании  $\text{CF}_3\text{COOD}$  позволило установить, что протонирование двойной связи 4Н-тиопиранов осуществляется в положения C(3) и C(5) [53]; впервые в работе [53] получены полизамещенные тианы:



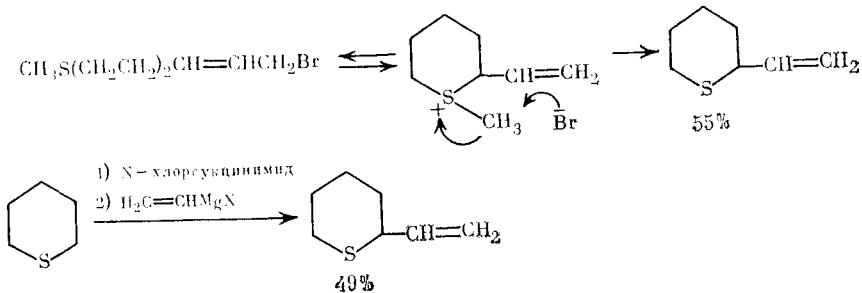
Функциональных производных тианов за последние годы синтезировано немного. Недавно разработан [54] одностадийный способ синтеза дизамещенных тетрагидро-1-тиопиранонов-4. Их получают с помощью реакции тиоалкилирования — конденсации кетонов, содержащих при карбониле две метиленовые группы, одинаковые по реакционной способности, с гидросульфидом калия и формальдегидом в спирте (при продолжительном нагревании при  $50^\circ$ ); выходы 23–72,5%:



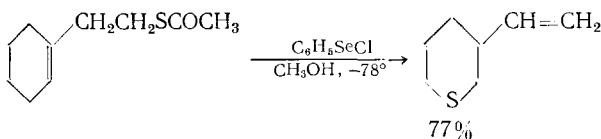
Кетосульфиды представляют собой смеси стереоизомеров с небольшим преобладанием *цикло*-изомера; их рекомендуют использовать в качестве экстрагентов для ионов палладия.

При действии водного раствора сернистого натрия на иодметилат 6-диметиламино-5-метил-2-гексен-она-4 при комнатной температуре образуется 2,5-диметилтиан-4-он (выход 67%); аналогично был получен 2,3-диметилтиан-4-он (выход 76%) [55].

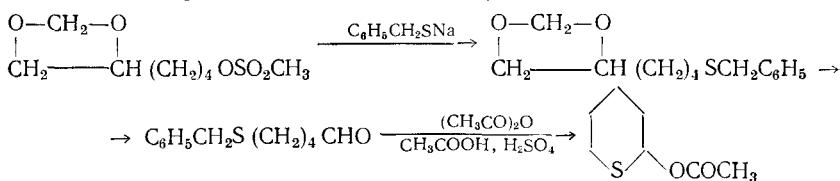
$\alpha$ -Винилтиан был получен [56] циклизацией метил-(7-бромгепт-5-енил)сульфида, а также исходя из тиана:



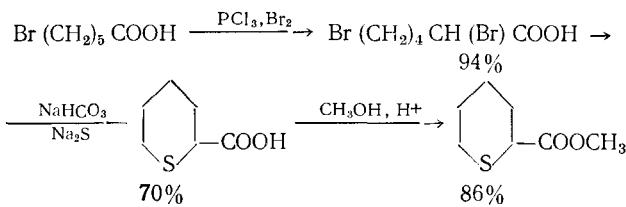
$\beta$ -Винилтиан образуется в результате циклизации ацетилтиоэтилциклогексена-1 под действием бензолселенилхлорида при низкой температуре [57]:



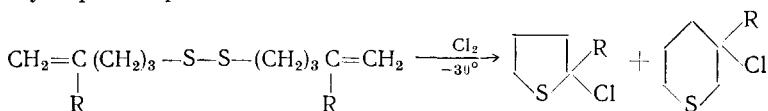
Если к циклопентадиену в бензole прибавить бутиллитий, а затем тетрагидротиопиран-4-он, то образуется фульвен-4(цикlopентадиенилiden)тиан в виде неустойчивой желтой жидкости (выход 75%) [58]. 2-Ацетокситиан синтезирован довольно сложным путем [59]: из мезилата формалия гексантриола-1,2,6- и бензилмеркаптида натрия было получено бензильное производное, которое после гидролиза и окислительного расщепления было превращено в бензил-(5-формил)бутилсульфид; последний подвергнут ацетолизу в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты, содержащей серную кислоту:



Есть и другой путь синтеза 2-ацетокситиана [60], однако число стадий также довольно велико:

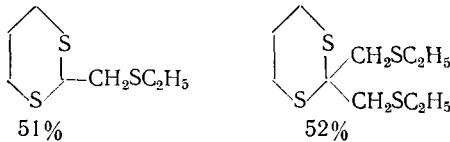


При хлорировании дипент-4-енилдисульфидов образуется смесь  $\alpha$ -хлортианов и  $\beta$ -хлортианов; при достижении равновесия преобладают тианы [61]. Реакция протекает, по-видимому, через стадию ненасыщенных сульфенхлоридов:

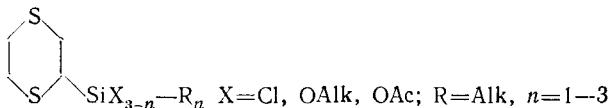


Для R=H соотношение тиолан : тиан составляет 80 : 20 (в условиях кинетического контроля) или 18 : 82 (в условиях равновесия); для R=CH<sub>3</sub> это соотношение соответственно 95 : 5 и 4 : 96.

Взаимодействием пропандитиола-1,3 с диэтилацеталем 2-(этилтио)ацетальдегида или с 3,7-дитиа-5-наноном, аналогично описанному выше для 1,3-дитиоланов, синтезированы [37], 2(этилтиометил)- и 2,2-бис(этилтиометил)-1,3-дитианы:



При фотохимическом взаимодействии этинилсиланов с 1,2-этандитиолом наряду с 1,3-дитиоланами (см. выше) образуются 2-кремний-замещенные 1,4-дитианы [38]:



Моносульфид углерода при  $-196^{\circ}$  присоединяет хлористый водород с образованием хлорангидрида тиомуравыиной кислоты, который при повышении температуры быстро превращается в 2,4,6-трихлор-1,3,5-тритиан с выходом около 50%; аналогично с бромистым водородом был получен с выходом около 75% 2,4,6-трибром-1,3,5-тритиан [62].

*Некоторые данные о связи строения и свойств замещенных тиоланов и тианов.* Исследована зависимость температур кипения и удерживаемых объемов алкилзамещенных тиоланов и тианов (в том числе и для индивидуальных стереоизомеров) от числа заместителей и их положения в цикле [63, 64]. При этом расчеты показали, что 2,4-диалкилтианы не подчиняются правилу Ауверса-Скита — *транс*-изомеры кипят ниже *цик*-изомеров. Позднее применимость «обратного» правила Ауверса-Скита к 2,4-дизамещенным тианам (и к их 1,1-диоксидам) была показана экспериментально в работах [42, 45, 46].

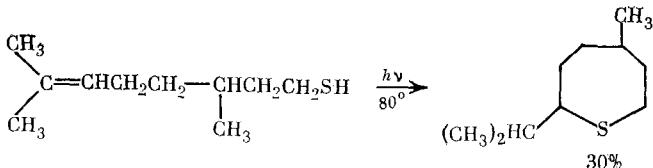
Особенности химических сдвигов в спектрах ЯМР<sup>13</sup>C метилтиоланов рассмотрены в работе [65]; спектры ЯМР<sup>13</sup>C тиана, двадцати его моно-, ди- и триметильных производных, 4-трет-бутилтиана и двух тетрадейтерианов обсуждаются в работе [42], 1,3-дитианов — в работе [66]. С помощью полученных данных определены соотношения конформеров в диметилтианах и свободные конформационные энергии метильных групп в положениях 2, 3 и 4 тианового кольца.

Авторы работы [67] исследовали спектры ЯМР<sup>13</sup>C тианов с длинными алкильными (C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>) и арильным заместителями, и пришли к выводу, что пространственное расположение заместителей в 2,4-дизамещенных тианах можно установить на основании значений химических сдвигов ядер <sup>13</sup>C в положении 6 тианового кольца.

## 5. Сульфины с числом членов в цикле, большим шести

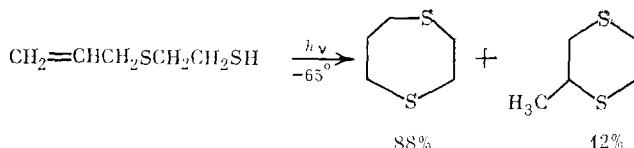
Тиепаны синтезировали, используя методы, аналогичные рассмотренным выше для тиоланов и тианов. Тиепан получен с выходом 34% из 1-хлор-6-иодгексана и тиомочевины [22]. Действием на тиепан N-хлорсукцинимида в бензole авторы [23] получили  $\alpha$ -хлортиепан, а из него при действии метил- или фенилмагнийбромида — 2-метилтиепан (выход 66%) и (впервые) 2-фенилтиепан (выход 56%).

При фотохимической циклизации 2,6-диметилоктен-2-тиола-8 образуется 4-метил-2-изопропилтиепан без примеси стереоизомерного тиана [31]:



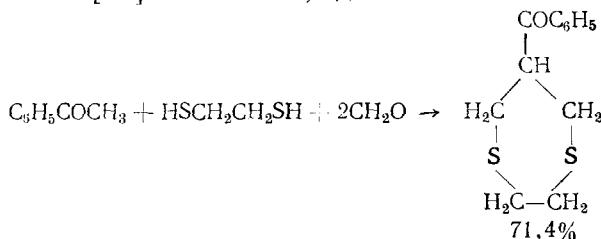
2-Фенестилтиепан синтезировали [8] из 1-фенил-3,8-дигромоктана и N-метил-2(1Н)-пиридинтиона, выход 56%.

Смесь изомерных дитиациклоалканов (общий выход 45%) с преобладанием 1,4-дитиепана образуется, если фотохимическую циклизацию аллил-2-меркартоэтилсульфида проводить при низкой температуре [31]:



Из бутандитиола-1,4 с диэтилацеталем 2(этилтио)ацетальдегида или с 3,7-дитиа-5-нонаноном получены [37] соответственно 2(этилтиометил)- и 2,2-бис(этилтиометил)-1,3-дитиепаны, выходы 31 и 15% соответственно.

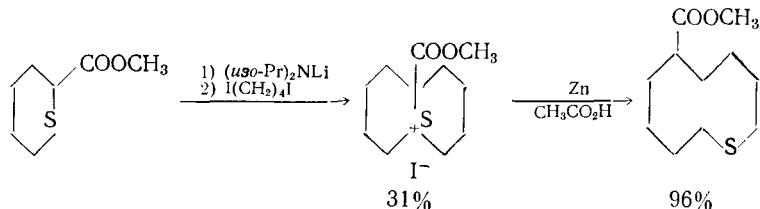
С помощью тиоалкилирования ацетофенона действием 1,2-этандитиола и формальдегида в присутствии щелочи при комнатной температуре синтезировали [68] 6-бензоил-1,4-дитиепан:



В последние годы синтезировано большое число макроциклических сернистых соединений — насыщенные макроциклические сульфиды используют в качестве комплексообразователей и экстрагентов благородных металлов. Методы синтеза разнообразных макроциклических сульфидов, в том числе насыщенных, опубликованные по 1974 г., рассмотрены в обзоре [69]. Результаты более поздних работ (1974—1983 гг.) весьма удачно обобщены в обзорах [70, 71].

Заслуживает рассмотрения предложенная в работе [72] модификация одного из методов синтеза макроциклических сульфидов — взаимодействия  $\omega$ -дигалогенидов с  $\omega$ -димеркартанами в щелочной среде при высоком разбавлении [69]; вместо обычно применяемого меркартида щелочного металла авторы [72] использовали бензилtrimетиламмониевую соль, что привело к существенному повышению выходов целевых продуктов. В условиях высокого разбавления (в абсолютном метаноле) в реакцию при нагревании вводили метилат бензилtrimетиламмония, бис(2-меркартоэтил)сульфид и одновременно 1,2-дигромэтан. Получили 1,4,7-тритиациклононан с выходом 4,4% вместо 0,04%, достигнутых ранее. Аналогично были синтезированы (выходы в % приведены в скобках): из этан-1,2-дитиола и 1,3-дигромпропана — 1,4-дитиепан (65); из пропан-1,3-дитиола и 1,3-дигромпропана — 1,5-дитиациклооктан (46); из бутан-1,4-дитиола и 1,2-дигромэтана 1,4-дитиациклооктан (14); из того же дитиола с 1,3-дигромпропаном — 1,5-дитиациклононан (9) и с 1,4-дигромбутаном — 1,6-дитиациклооктан (1,5). 2-Фенестилтиациклононан получен с выходом 50% из 1-фенил-3,10-дигромдекана и N-метил-2(1Н)-пиридинтиона [8].

6-Карбметокситиациклогескан довольно просто получить из 2-карбометокситана через бициклическую сульфониевую соль [60]:



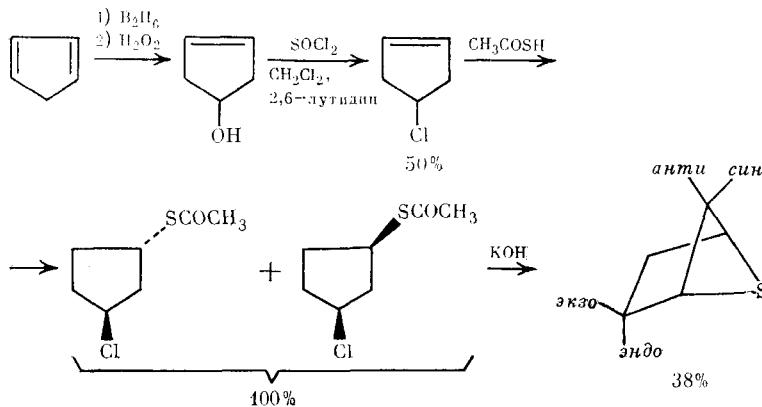
При обсуждении свойств макроциклических сульфидов в работах [69, 73] отмечается, что температуры плавления тиакраунэфиров растут с увеличением числа атомов серы в каждом подобном ряду: больший (по сравнению с кислородом) атом серы делает циклы менее подвижными, поэтому число конформаций в жидким состоянии, а следовательно, и изменение энтропии при плавлении, уменьшается. Кроме того, более высокую температуру плавления имеют более симметричные соединения. При одном и том же числе атомов серы в цикле температура плавления регулярно уменьшается, по мере роста числа разделяющих атомы серы CH<sub>2</sub>-групп, а очень большие циклы (с числом членов более двадцати) уже напоминают две параллельные цепочки, связанные на каждом конце метиленовыми мостиками или атомом серы.

## II. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

## 1. Тиабициклоалканы

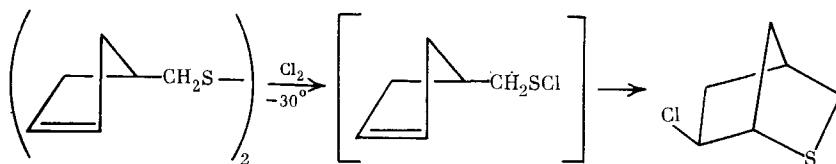
После обобщения методов синтеза полициклических сульфидов в монографии [19] получено свыше сорока новых тиабициклоалканов. Это главным образом, метил- или фенилзамещенные тиабициклооктаны, а также тиабициклоонааны — как незамещенные, так и с метильными или ароматическими заместителями, и тиабициклодеканы с такими же заместителями. Большая часть методов синтеза этих соединений разработана советскими учеными.

Авторы работы [74] получили первый представитель тиабициклогексанов — 5-тиабицикло [2.1.1]гексан из циклопентадиана по схеме:

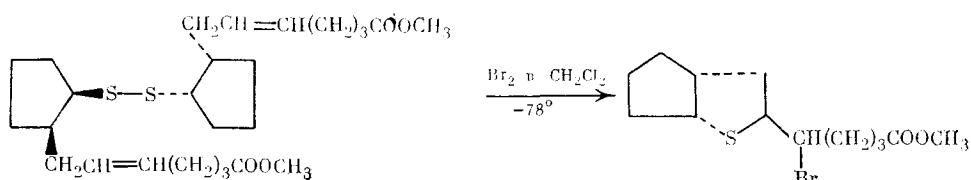


Присоединение к хлорцикlopентену тиолуксусной кислоты протекает количественно и приводит к смеси стереоизомерных 1-хлор-3-ацетилтиоцикlopентанов. Смесь прибавляют к кипящему водно-спиртовому раствору едкого кали, при этом из *транс*-изомера образуется целевой продукт (его очищают препаративной ГЖХ).

6-экзо-Хлор-2-тиабицикло [2.2.1]гептан, его 1-метильный аналог и 7-экзо-хлор-2-тиабицикло [3.2.1]октан получаются с количественными выходами при внутримолекулярной циклизации сульфенхлоридов — промежуточных соединений, образующихся при хлорировании ненасыщенных дисульфидов при низкой температуре [75]:

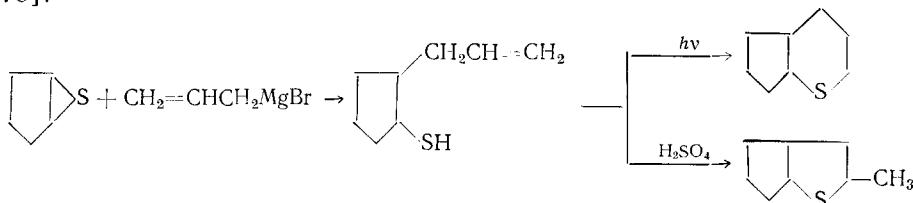


Подобно этому протекает бромирование замещенного дицикlopентилдисульфида — получен 3-(1-бром-4-карбметоксибутил)-2-тиабицикло[3.3.0]октан [76]:

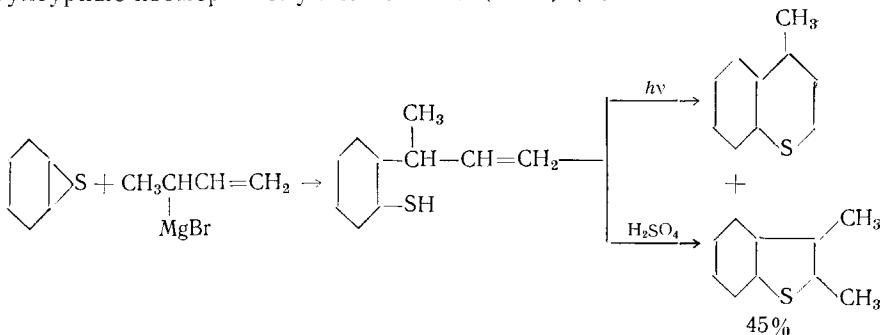


Тиабициклооктаны, тиабициклоонаны и тиабициклогеканы успешно синтезированы конденсацией тиоокисей циклоалканов с аллилмагний-бромидом и его производными. Реакции протекают аналогично рассмотренному выше для тиоланов и тианов [24].

Из циклопентенсульфида и аллилмагнийбромида получен [77] 2-аллилцикlopентантантиол. Его циклизация при УФ-облучении дает 2-тиабицикло[4.3.0]нонан с примесью 3-метил-2-тиабицикло[3.3.0]октана (соотношение 97 : 3, общий выход 42%). При циклизации действием серной кислоты соотношение этих структурных изомеров обратное, однако общий выход тиабициклоалканов невелик (13%); авторы объясняют это трудностью образования двух *транс*-сочлененных пятичленных колец [78]:

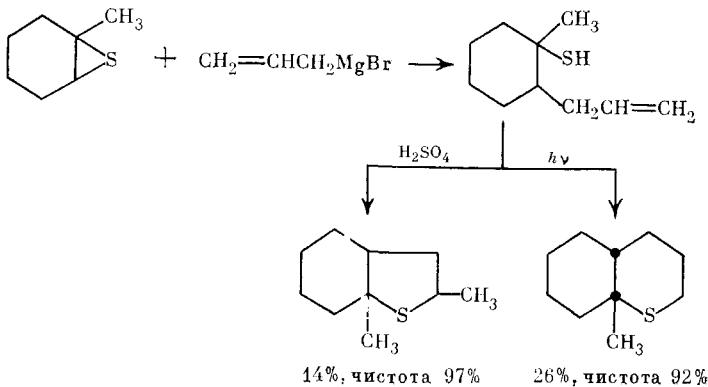


В работе [79] показано, что из циклогексенсульфида и кротилмагнийбромида, реагирующего в форме 3-магнийбромобутена-1, образуется 2-( $\alpha$ -метил- $\beta$ -пропенил)циклогексантиол; циклизация его под действием облучения дает смесь 8,9-диметил-7-тиабицикло[4.3.0]нонана (2,3-диметил-1-тиагидридана) и 5-метил-2-тиабицикло[4.4.0]декана (4-метил-1-тиадекалина) с общим выходом 50%; при циклизации под действием серной кислоты селективно образуется производное тиагидридана. При обоих способах циклизация идет нестереоспецифично. Чистые структурные изомеры получают с помощью ГЖХ.



При взаимодействии 1-метилциклогексенсульфида с аллилмагний-бромидом разрывается связь C—S у более гидрогенизированного атома углерода; циклизация тиола приводит к тиабициклоалканам с метиль-

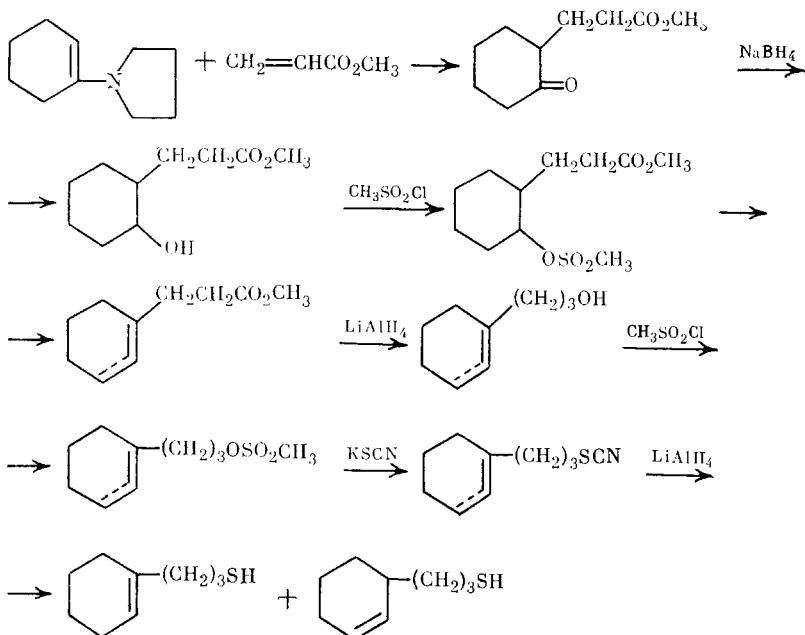
ным заместителем у сочленения колец, находящимся в *транс*-положении к ангулярному атому водорода — 6,8-диметил-7-тиабицикло[4.3.0]нона-ну (2,8-диметил-1-тиагидриндану) и 1-метил-2-тиабицикло[4.4.0]декану (9-метил-1-тиадекалину) [80]. Хотя выходы при обоих способах циклизации невысоки, однако процессы идут достаточно селективно. Последующая очистка через ртутные комплексы позволяет получить «хроматографически чистые» тиабициклоалканы:



Из циклогексенсульфида и аллилмагнийбромида также получены с выходами 52 и 67% достаточно чистые 8-метил-7-тиабицикло[4.2.0]нонан (2-метил-1-тиагидриндан) [81] и 2-тиабицикло[4.4.0]декан (1-тиадекалин) [41, 81], синтезированные ранее другим методом [19, 82].

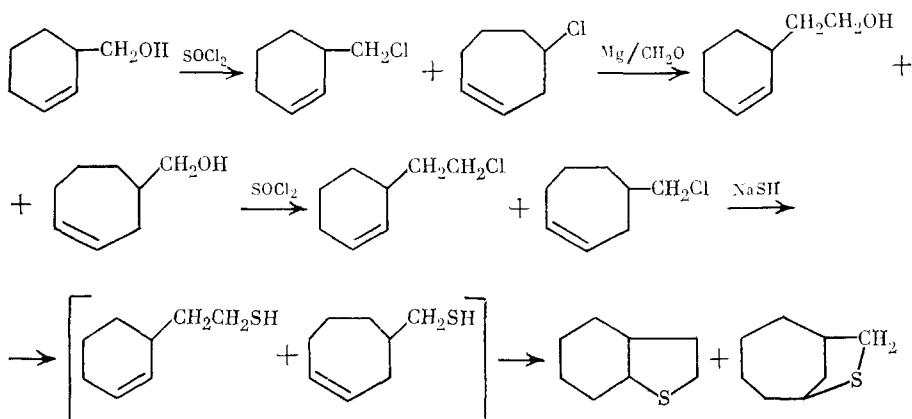
Авторы работы [83] для радикальной циклизации *транс*-аллилциклогексантиолов использовали азо-*бис*-изобутиронитрил (ср. [41]). При этом преимущественно образуются 2-тиабицикло[4.4.0]деканы. С применением этого инициатора получены (впервые) 4-, 7- и 10-метил-*транс*-2-тиабицикло[4.4.0]деканы. Те же авторы синтезировали 4-, 6-, 8- и 10-метил-*цик*-2-тиабицикло[4.4.0]деканы [83], воспользовавшись тем, что радикальная циклизация (3-меркаптопропил)циклогексенов под действием того же инициатора протекает преимущественно с образованием *цик*-сочлененных тиабициклоалканов.

Синтезы таких меркаптанов весьма трудоемки — например, смесь 1- и 3-(3-меркаптопропил)циклогексенов, циклизация которой приводит к *цик*-2-тиабицикло[4.4.0]декану, получают, исходя из пирролидиноциклогексена в 8 стадий:



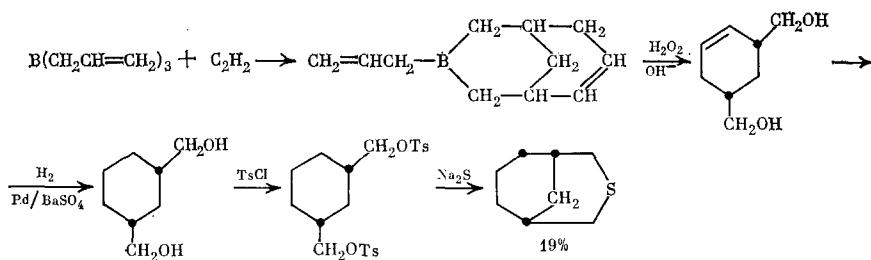
Содержание *цис*-2-тиабицикло[4.4.0]декана в смеси после циклизации этих меркаптанов 68 %. Его выделяют, используя разделение комплексов с сулемой или препаративную ГЖХ; метил-*цис*-2-тиабицикло[4.4.0]-деканы получены [83] по аналогичным схемам. Отнесение конфигураций и конформаций синтезированных соединений выполнено в работе [84] с применением ПМР- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии.

Синтезированы 4 незамещенных мостиковых тиабициклононана, *цис*-7-тиабицикло[4.2.1]нонан в смеси с *цис*-7-тиабицикло[4.3.0]нонаном (*цис*-1-тиагидриданом) получен [85], исходя из 3-оксиметил-циклогексена, по схеме:

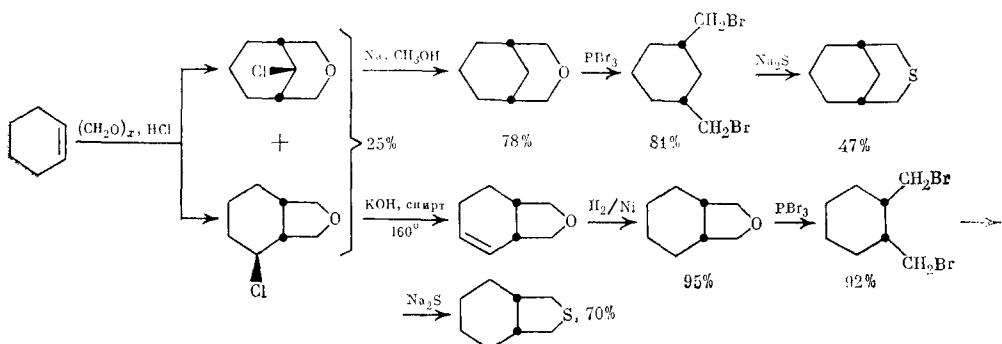


Образование смеси таких сульфидов — результат расширения кольца при хлорировании оксиметилциклогексена, а также циклизации тиолов только по ближнему (относительно заместителя) концу двойной связи. Суммарный выход смеси сульфидов на последней стадии схемы 90 %, причем они образуются в примерно равных количествах; смесь разделяют с помощью препаративной ГЖХ.

Синтезирован 7-тиабицикло[3.3.1]нонан; его предшественник — 1,3-бис(оксиметил)циклогексан — получен, исходя из ацетилена и триаллилборана [86]:



Этот же сульфид был синтезирован недавно [87] более простым путем:

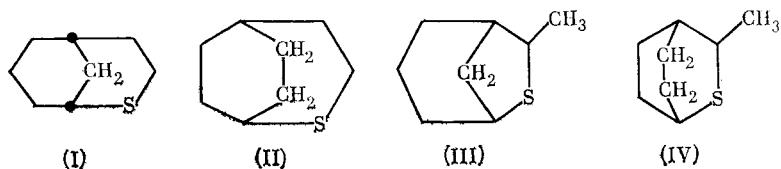


Второй, изомерный продукт хлорметилирования «не пропал даром» — авторы использовали его для синтеза 8-тиабицикло[4.3.0]нонана, полученного ранее [88] Берчем по более многостадийному пути.

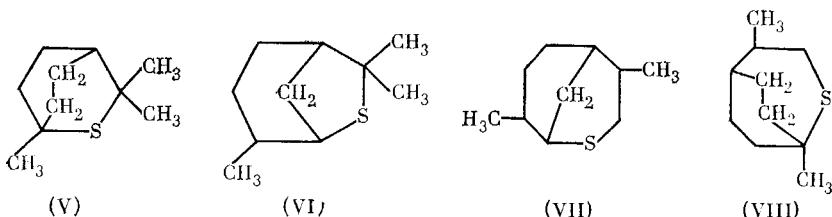
Предложен двустадийный метод получения мостиковых тиабициклоэктанов и тиабициклононанов исходя из винилциклогексенов [89, 90]. При взаимодействии винилциклогексенов с двуххлористой серой образуются (наряду с олигомерными продуктами) аддукты внутримолекулярной циклизации — изомерные дихлортиабициклоалканы. Аддукты подвергают восстановительному дехлорированию, при этом образуются смеси тиабициклоалканов, которые разделяют препаративной газожидкостной хроматографией.

В ходе обмена атомов хлора на водород имеет место скелетная изомеризация, степень которой зависит от наличия метильных групп в винилциклогексенах, их положения, природы восстанавливающего агента и условий восстановления.

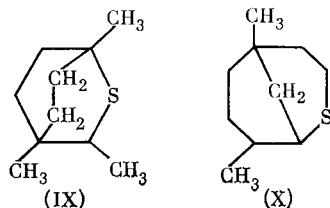
Из 4-винилциклогексена и двуххлористой серы при восстановлении диизобутилалюминием получены [89] незамещенные тиабициклоалканы (выход их смеси 23%): 2-тиабицикло[3.3.1]нонан(I) и 2-тиабицикло[3.2.2]нонан(II), а также метилзамещенные: экзо- и эндо-7-метил-6-тиабицикло[3.2.1]октаны(III) и 3-метил-2-тиабицикло[2.2.2]октан(IV):



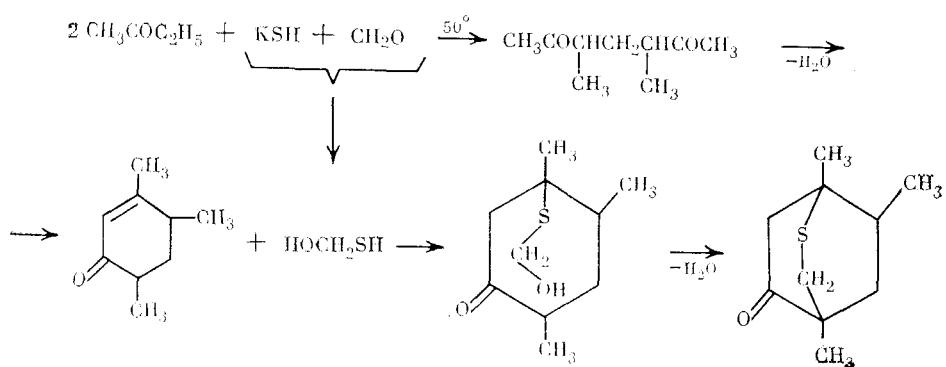
Аналогично, исходя из 1-метил-4-изопропенилциклогексена получена [90] смесь тиабициклоалканов (выход ее после восстановительного дехлорирования 86%). Выделены 1,3,3- trimетил-2-тиабицикло[2.2.2]октан(V), 4,7,7-trиметил-6-тиабицикло[3.2.1]октан(VI), 4,8-диметил-2-тиабицикло[3.3.1]нонан(VII) и его эпимер; при восстановлении аддуктов боргидридом натрия образуются также значительные количества 1,4-диметил-2-тиабицикло[3.2.2]нонана(VIII):



После восстановления диизобутилалюминием аддуктов двуххлористой серы и 1,4-диметил-4-ванил-1-циклогексена получают с выходом 19% смесь 1,3,4- trimетил-2-тиабицикло[2.2.2]октана(IX) и 5,8-диметил-2-тиабицикло[3.3.1]нонана(X) в отношении 3 : 1.

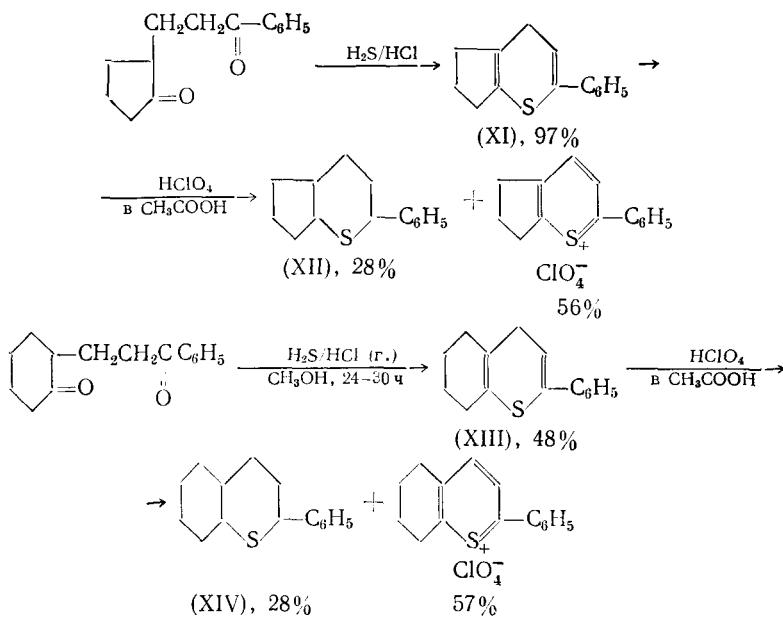


Тиоалкилирование метилэтилкетона [91] позволяет чрезвычайно просто — в одну стадию — получить 1,4,5- trimетил-7-тиабицикло[2.2.2]октан-2-он; выход 20% (остальное — полимерные продукты):

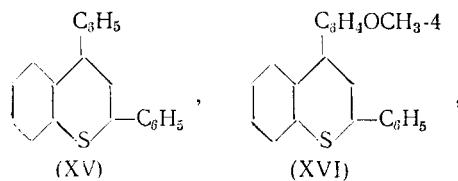


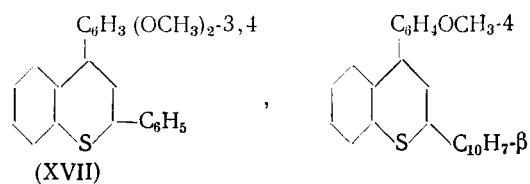
В 70-е годы исследовано взаимодействие «семициклических» 1,5-дикиетонов с сероводородом в присутствии протонных кислот. Исходные 1,5-дикетоны получают по реакции Михаэля из циклопентанона и арилденациетофенонон [92]. Реакция дикетонов с сероводородом идет при комнатной температуре. Образуются арилзамещенные полиметилен-4Н-тиапираны, которые в присутствии сильных кислот диспропорционируют, давая смесь солей полиметилентиопирилия и арилзамещенных тиабициклоалканов [93]. Последние образуются с невысокими выходами (порядка 30%). Однако простота выделения их из смеси (они легко отделяются от солей — производных тиопирилия экстракцией эфиром или гексаном) искупает этот недостаток.

На основе производных циклопентанона получают арил-2-тиабицикло[4.3.0] nonаны, а из производных циклогексанола — арил-2-тиабицикло[4.4.0] деканы, например, [94]:

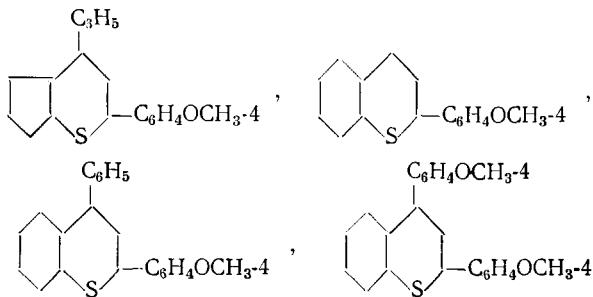


Так же получены [92, 94] соединения:

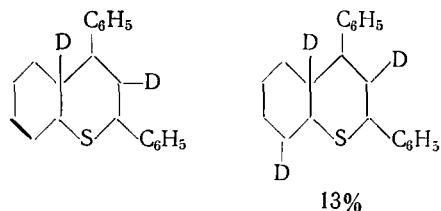




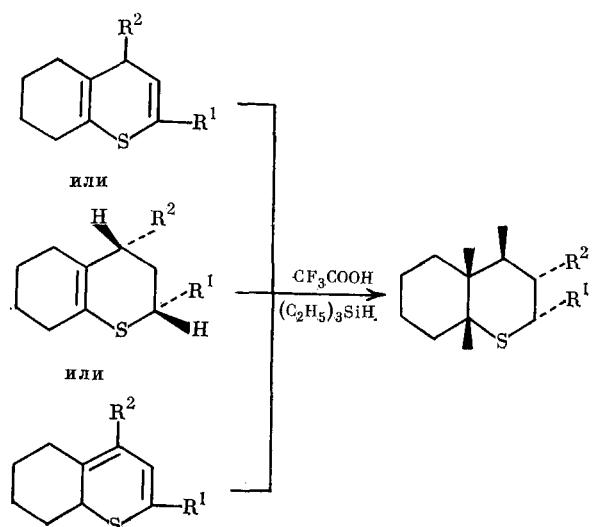
По аналогичной схеме из соответствующих 1,5-дикетонов и сероводорода, но в трифторуксусной кислоте, синтезированы [95] соединения (XII), (XIV) – (XVII), а также другие тиабициклоалканы:



Изучение реакции полиметилен-4Н-тиопиранов с дейтеро-трифторуксусной кислотой [96] позволило установить направление протонирования при диспропорционировании; при этом впервые получены ди- и тридейтеро-3,5-дифенил-2-тиабицикло[4.4.0]деканы:

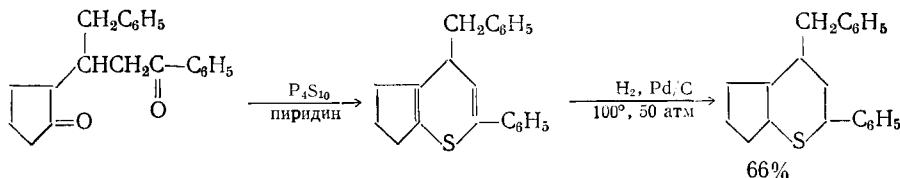


С высокими выходами арил-2-тиабициклоалканы получены катализическим гидрированием (над Pd/C) соответствующих 4Н-тиопиранов, таких, как, например, (XI) и (XIII) [97]. Соединения (XIV) – (XVII) были получены также ионным гидрированием конденсированных дигидро-, 4Н- и 6Н-тиопиранов (выходы соответственно 61, 60, 59 и 27%) [98]. При этом, независимо от положения двойной связи в исходном гетероцикле и степени ненасыщенности, образуются *цис-цис-цис*-изомеры:

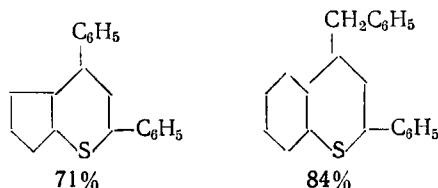


Соединение (XV), полученное с выходом 25% путем диспропорционирования соответствующего производного тиопирана, также имеет *цикло-цикло*-конфигурацию [99].

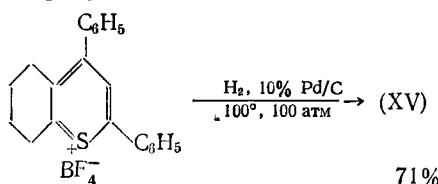
Исходные конденсированные 4Н-тиопираны синтезировали также из 1,5-дикетонов и  $P_4S_{10}$  по [92], например:



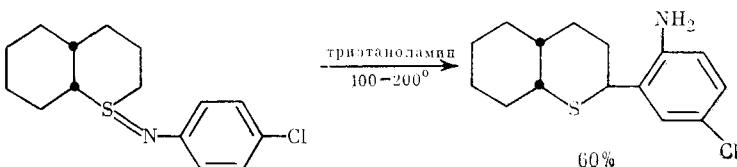
Аналогично были получены [97, 100] соединения (XII), (XIV)–(XVII), а также тиабициклоалканы:



Гидрирование солей — производных арилтиохромилия также приводит к тиабициклоалканам [52]:

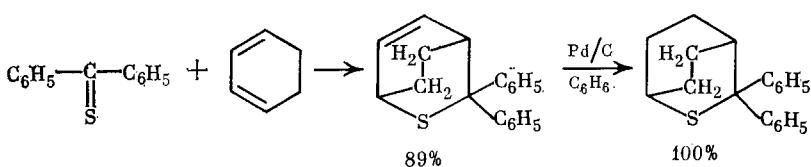


3-(2-Амино-5-хлорфенил)-2-тиабицикло[4.4.0]деканы можно получить в результате перегруппировки сульфимидов — 2-(*n*-хлорфенилимино)-2-тиабицикло[4.4.0]деканов [101]. Синтез и стереохимия образования последних подробно рассмотрены в обзоре [93].



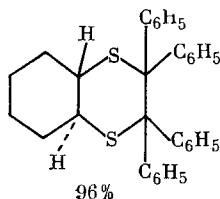
Продукт перегруппировки выделяют с помощью хроматографии. Выходы продуктов перегруппировки сульфимидов — производных метил-2-тиабицикло-[4.4.0]деканов составляют 16–71% (в зависимости от конформации исходного). Если не имеется стерических затруднений, то перегруппировка идет с высокой степенью стереоспецифичности (>95%): сульфимиды с экваториальной или с аксиальной связью S—N дают продукты соответственно с экваториальным или с аксиальным арильным заместителем.

Исходным соединением для получения  $\alpha,\alpha$ -дизамещенных (по отношению к атому серы) тиабициклоалканов может служить тиобензофенон: конденсацией его с 1,3-циклогексадиеном был получен 3,3-дифенил-2-тиабицикло[2.2.2]октен-5, который затем гидрировали [47]:

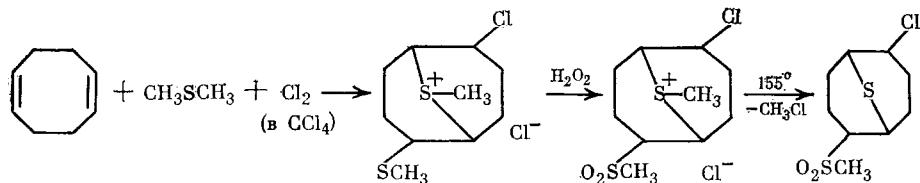


*транс*-2-Тиабицикло[4.4.0]деканон-5 получен с выходом 50% из 1-(3-диметиламинопропаноил)циклогексена и сероводорода в присутствии ацетата натрия; аналогичная реакция с 1-(3-диметиламинобутил)циклогексеном приводит к 3-метильному производному, выход 78% [102]. Эти соединения можно получить также из иодметилатов вышеупомянутых оснований и сернистого натрия [55, 93].

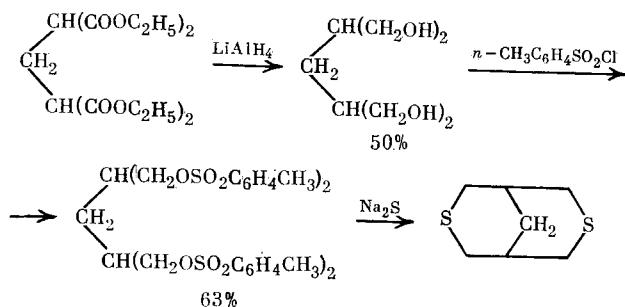
В обзоре [103], посвященном фотоциклоприсоединению карбонильных соединений к олефинам, приведена реакция тиобензофенона с циклогексеном, в результате которой получен 3,3,4,4-тетрафенил-2, 5-дитиабицикло[4.4.0]декан с *транс*-сочленением колец:



Запатентовано [104] получение пестицидов на основе 2-хлор-6-метилсульфонил-9-тиабицикло[3.3.1]нона; он был синтезирован исходя из 1,5-циклооктадиена и диметилсульфида по схеме:



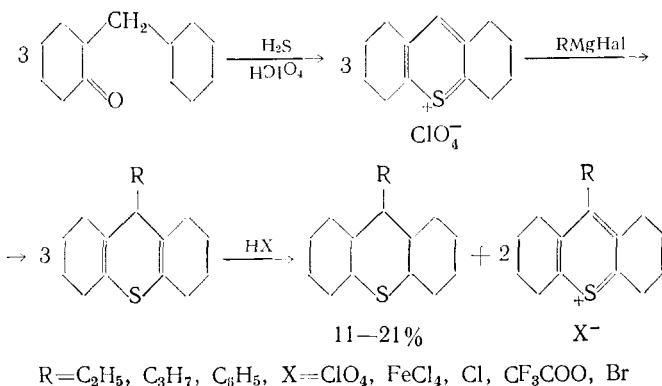
Получен [105] 3,7-дитиабицикло[3.3.1]нонан по схеме:



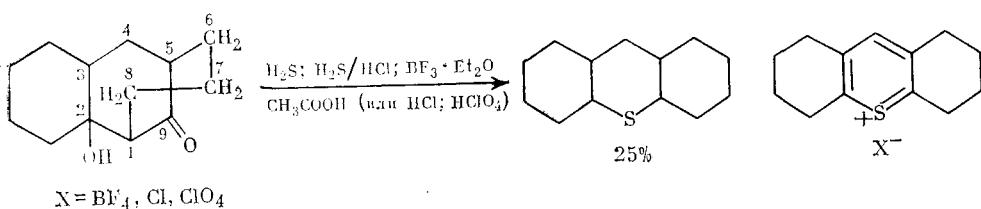
## 2. Тиатрициклоалканы

Синтез тиаполициклоалканов с целью моделирования сернистых соединений нефти приобретает особую важность в связи с углубленным исследованием состава и свойств высокомолекулярной части нефти. Однако в отличие от синтезов тиамено- и тиабициклоалканов, методы синтеза тиаполициклоалканов мало развивались за последние годы. Это, по-видимому, связано с трудностью конструирования их би- или трициклических предшественников.

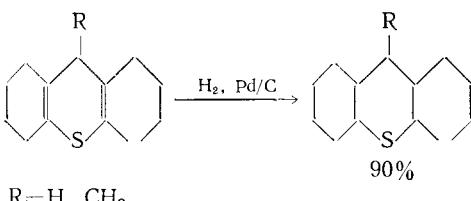
В монографии [19] был рассмотрен синтез пергидротиоксантина, исходя из циклогексилиденциклогексанона; по такой же схеме получены 9-замещенные пергидротиоксантины [106, 107]:



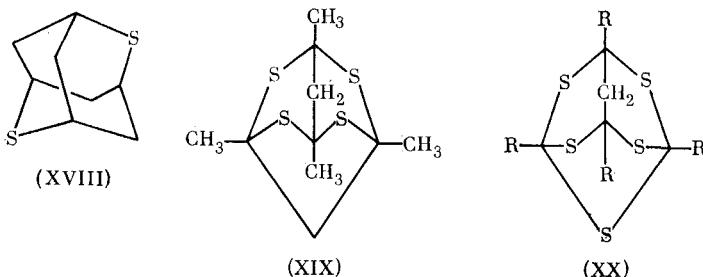
Пергидротиоксантен был получен также, исходя из 2,3-тетраметиленбицикло[3.3.1]нонанол-2-она-9 [108]:



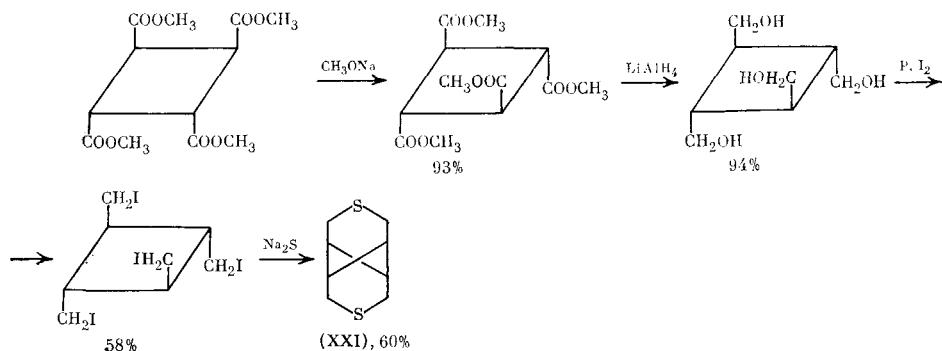
С хорошими выходами пергидротиоксантены получают катализитическим гидрированием солей тиоксантилия [52], а также октагидротиоксантенов [97]:



В обзоре [109] рассмотрены синтезы: 2,6-дитиаадамантана (XVIII) из тиабицикло[3.3.1]нонадиена-2,6, тетратиаадамантана (XIX) из дитиоацетилацетона, тетра-, пента- (XX) и гексатиаадамантанов из  $\beta$ -дикарбонильных соединений и тиоуксусной кислоты:

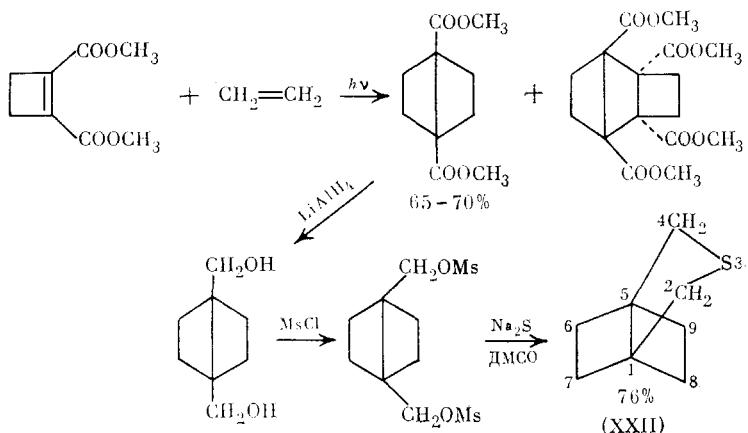


4,9-Дитиатрицикло[4.4.0.0<sup>2,7</sup>]декан (XXI) синтезирован сравнительно простым путем [110]. Фотодимеризацией диметилфумарата в твердой фазе был получен тетракарбистоксицикlobутан, а из него — *транс*, *транс*-1,2,3,4-тетра(иодметил)цикlobутан. В раствор его в абсолютном спирте экстрагируют сернистый натрий с помощью аппарата Сокслета и получают сульфид (XXI).

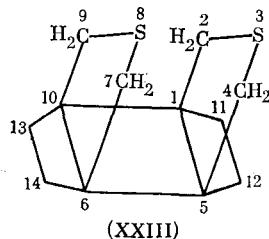


Особенностью строения сульфида (XXI) является уплощение шестичленных колец. Интересно, что в его УФ-спектре наблюдается максимум при 246 нм. Авторы [110] объясняют это результатом взаимодействия  $\sigma$ -орбиталей четырехчленного цикла и  $p$ -электронов атома серы.

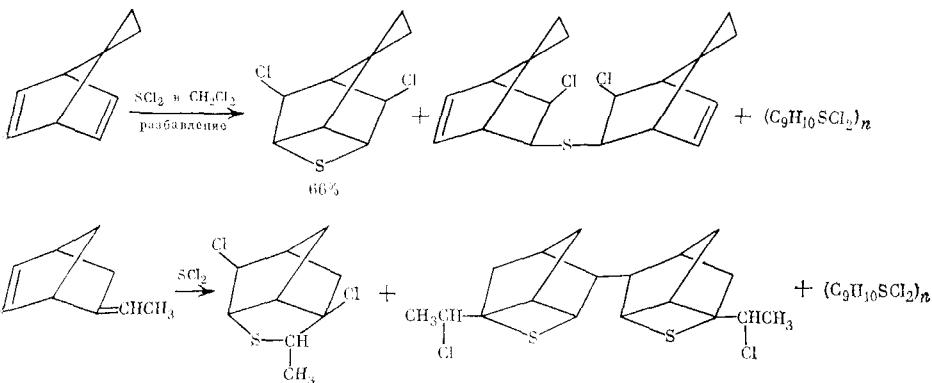
Для синтеза 3-тиатрицикло[3.2.2.0<sup>4,5</sup>]нонана (3-тиа-3.2.2-пропеллана) (XXII) авторы [111] воспользовались фотохимическим циклоприсоединением этилена к 1,2-дикарбметоксициклогексадиену:



Из фотодимера, образующегося в первой стадии синтеза, посредством такой же последовательности превращений был получен [111] пентациклический сульфид (XXIII), выход на последней стадии синтеза 64 %.



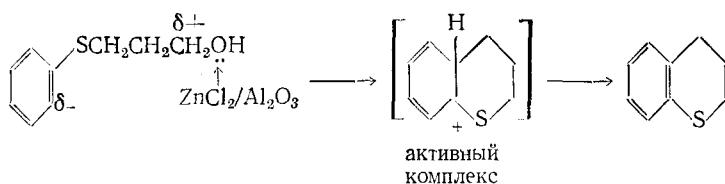
Из бициклических диенов и двуххlorистой серы получены аддукты, представляющие собой хлорпроизводные насыщенных трициклических сульфидов с тиакаркасной структурой [112]:



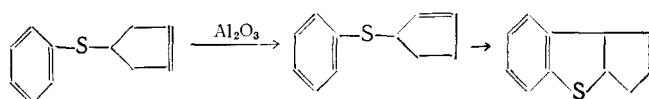
### 3. Полуароматические сульфины

Успехи синтеза «полуароматических» полициклических сульфидов (т. е. таких, где в цикле с атомом серы соседствует по меньшей мере одна  $\text{CH}_2$ -группа) за последние годы связаны с изучением [3,3]-сигматропной («тиоклайзеновской») перегруппировки арилалкенилсульфидов, и, главным образом, с развитием синтезов тиациклофанов.

Превращения арилалкенилсульфидов, а также некоторых тиофено-лов проводили в присутствии кислых катализаторов [113—116]. При этом образовались тиаинданы и тиахроманы. Так, при пропускании 1-фенилтиопропанола-3 при  $300^\circ$  над окисью алюминия с нанесенным на нее хлористым цинком образуется тиахроман (31—35%) [113, 115]:

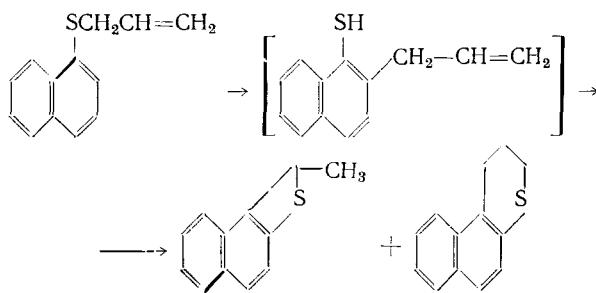


Из аллилфенилсульфида над таким катализатором образуется 2-метил-1-тиаиндан с незначительным выходом, над менее кислым катализатором — окисью алюминия — выход лучше (33%) [114]. В этих условиях тиаинданы частично дегидрируются до тиаинденов (в присутствии цеолита суммарный выход 2-метил-2-тиаиндана и 2-метилтиаиндена 47% [115]). Превращение бутен-3-илфенилсульфида в присутствии 20%  $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $30^\circ$  протекает с образованием 33% 4-метилтиахромана [116]. Отмечено [116] образование из циклопентенилфенилсульфида 15% трициклического «полуароматического» сульфида — циклопентано-2-3-дигидробензотиофена:

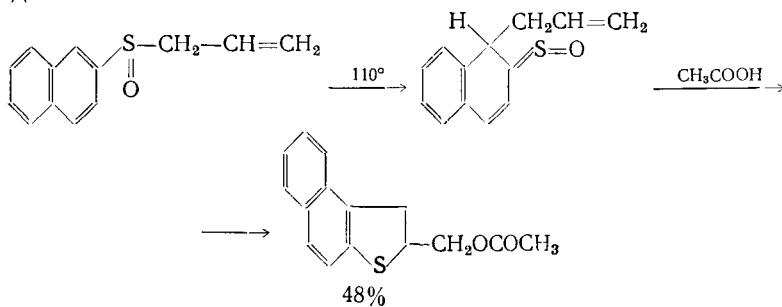


Каталитический синтез таких полуароматических сульфидов из фенилалкенилсульфидов привлекает простотой, однако в рассмотренных работах приводится лишь содержание циклических сульфидов в катализаторе, определявшееся газохроматографическим анализом, выходы индивидуальных производных тиаинданов и тиахроманов не указаны.

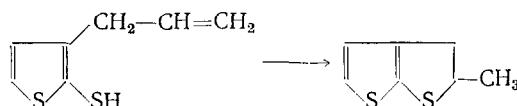
Продолжали распространять на новые объекты «тиоклайзеновскую» перегруппировку в традиционных условиях — при нагревании без растворителя или в аprotонных растворителях. Нагревание аллил-1-нафтилсульфида при  $190^\circ$  в хинолине протекает с образованием смеси примерно равных количеств (59 : 41) трициклических производных тиаиндана и тиахромана [117]:



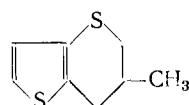
Японские исследователи [118] нагревали 2-нафтилаллилсульфоксид в присутствии уксусной кислоты и диметилформамида и получили функциональное производное трициклического полуароматического сульфида:



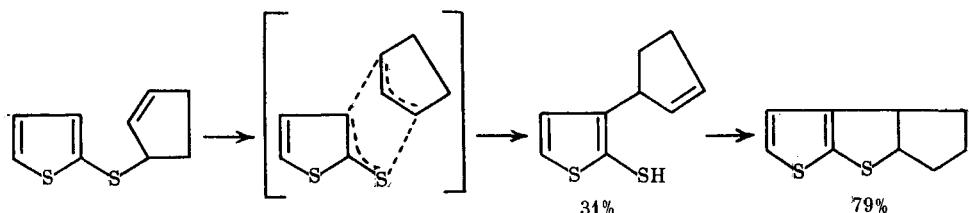
Полуароматические сульфиды синтезировали также на основе производных тиофена [119—121]. И в этом случае обычно образуются смеси производных дигидротиолена и дигидротиопирана. Препаративный интерес представляют те синтезы, где образуется лишь один из возможных структурных изомеров. Так, при нагревании 3-аллилтиофен-2-тиола в гексаметилфосфотриамиде образуется только 2-метил-2,3-дигидротиено[2,3b]тиофен [119] с выходом 50%.



Термическая перегруппировка ( $\beta$ -метиаллил)-3-тиенилсульфида приводит только к тиено-3-метил[3,2b]дигидротиопирану [119]:

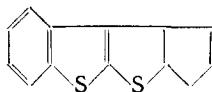


3-(Циклопентен-2-ил)-2-тиофентиол циклизуется при 120° в хинолине с образованием циклопентано-2,3-дигидротиено[2,3b]тиофена; исходный тиол предварительно получают из (циклопентен-2-ил)-2-тиенилсульфида [120].



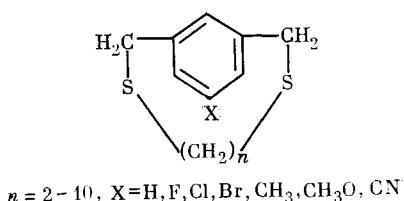
Аналогично из (циклопентен-2-ил)-2-бензотиенилсульфида получают с небольшим выходом (12—14%) соответствующий тиол и, в результате циклизации последнего,— циклопентано-2,3-дигидробензотиено[2,3b]

тиофен [121]:



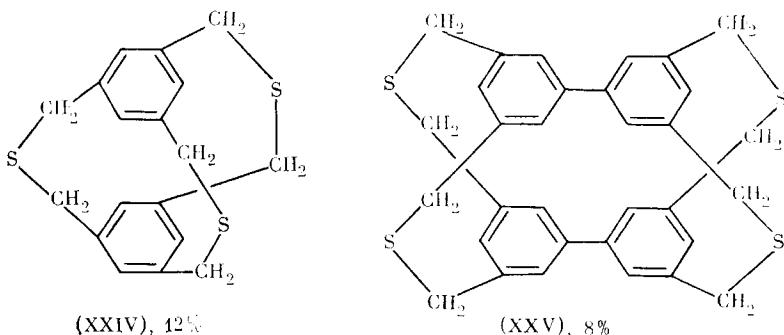
В последние годы развит синтез циклофанов — циклических соединений, содержащих одно или несколько бензольных колец, соединенных полиметиленовыми мостиками в *o*-, *m*-, или *n*-положениях. Эти соединения служат удобными объектами при изучении обширного круга вопросов теоретической органической химии. Предшественниками циклофанов обычно являются тиациклофаны, которые переводят в циклофаны, например, с помощью перегруппировки Стивенса. Методы синтеза тиациклофанов подробно рассмотрены в обзорах [69, 70].

Общим способом синтеза тиациклофанов является реакция соответствующих дигалогенов с дитиолами. Так, например, в работах [69, 122] синтезировано и изучено более сотни дитиа-мета-циклофанов, например, типа:

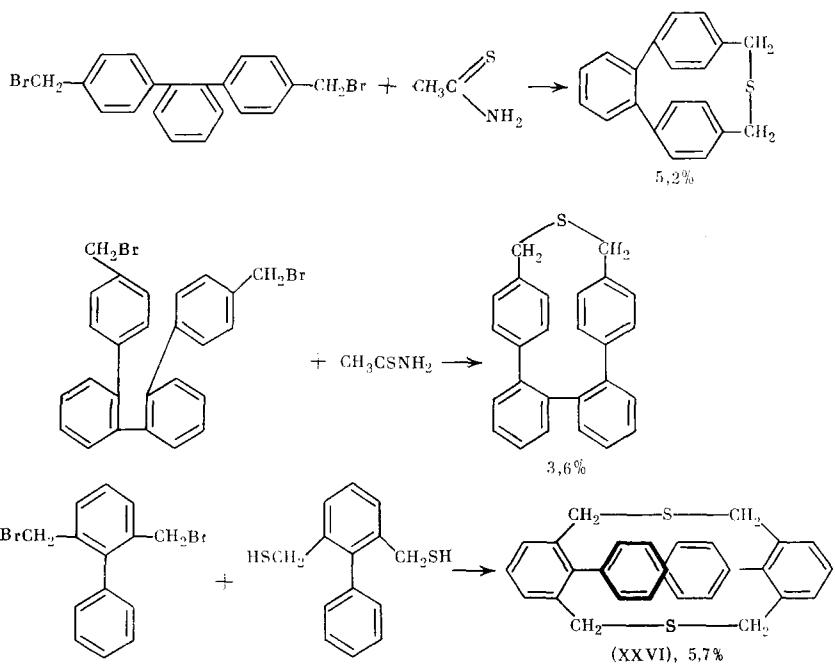


Они были получены взаимодействием эквимолекулярных количеств  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-меркаптанов с соответствующими  $\alpha, \alpha'$ -дигром- $m$ -ксилолами в основной среде (выходы 3—90%). При синтезе тиациклофанов средней величины используют прием высокого разбавления [123].

Предшественниками двух- и трехслойных циклофанов (называемых также «клеточными соединениями») являются мостиковые политиациклофаны, например соединения (XXIV) и (XXV).

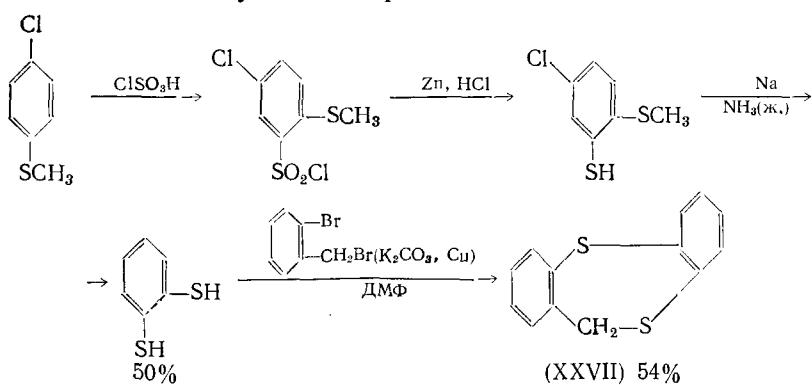


Соединение (XXIV) было синтезировано в работе [124], а (XXV) — в работе [125]. Позднее синтезированы [126] напряженные тиациклофаны. При этом использовали так называемый «цезиевый эффект», который заключается в том, что циклоконденсация дибромидов с тио-ацетамидом или с 2,6-ди(меркаптометил)бифенилом происходит только в присутствии эквимолекулярных количеств иона цезия (в виде  $Cs_2CO_3$  в ДМФ); выходы целевых продуктов, однако, невелики.

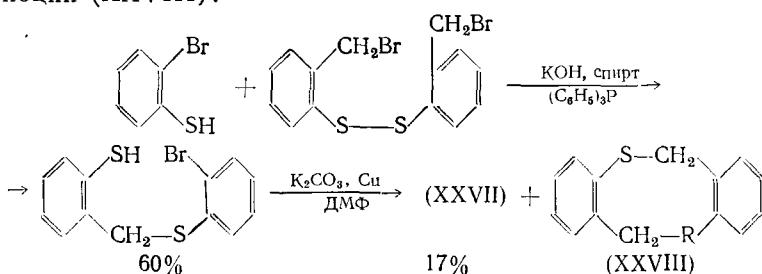


Соединение (XXVI) является смесью *син-*- и *анти*-стереоизомеров, их разделяют с помощью хроматографии на силикагеле.

С целью получения веществ, обладающих психотропным (антидепрессивным) действием чешские исследователи [127] синтезировали производные дитиациклофана — 11Н-дibenzo[*b,e*]-1,4-дитиепина (XXVII); исходным соединением служил 4-хлортиоанизол:

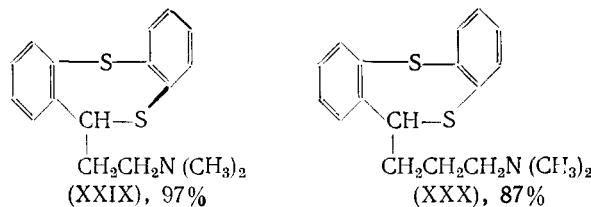


Если при синтезе соединения (XXVII) исходили из 2-бромтиофенола, то наряду с ним получали другой дитиациклофан — 6Н, 12Н-дibenzo[*b,f*]-1,5-дитиоцин (XXVIII):



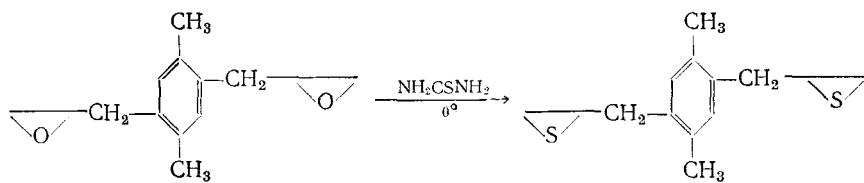
Из (XXVII) действием бутиллития и 2-диметиламиноэтил- или 3-диметиламинопропилхлорида получили соответственно дитиациклофаны (XXIX) и (XXX) (чистые соединения получены в виде оксалатов); об-

наружена их антирезерпиновая активность

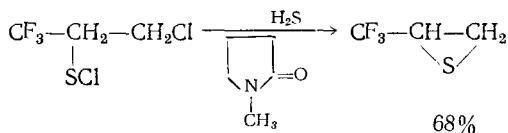


Ниже рассмотрены важнейшие работы, появившиеся в процессе подготовки статьи к печати.

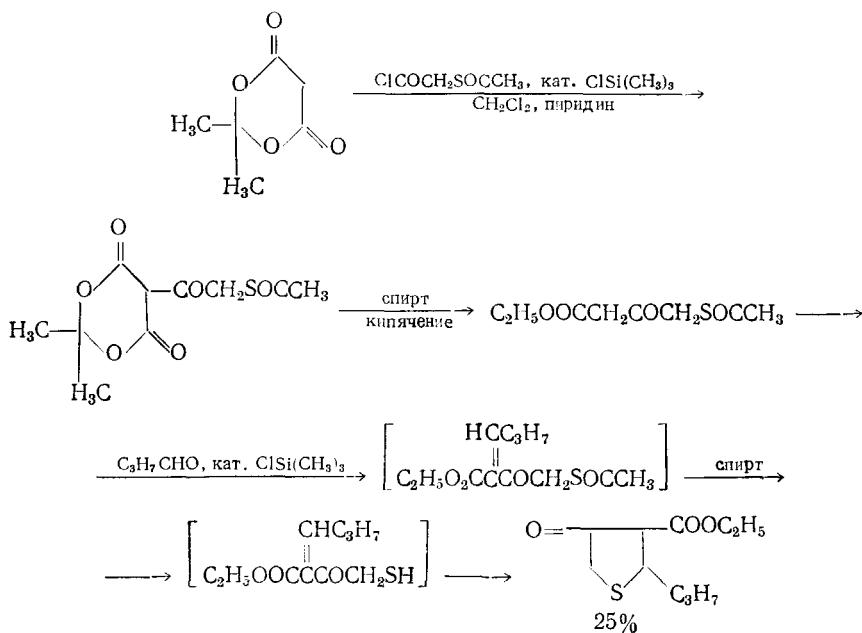
Незамещенные ацетилтиираны и 2- или 3-метилацетилтиираны получены с выходами 70—80%, исходя из ацетилоксиранов [128]. Последние переводят в диэтилкетали, которые подвергают действию тиомочевины, а затем — гидролизу. Замена кислорода на серу в симметричном диоксиране осуществляется легко [129]:



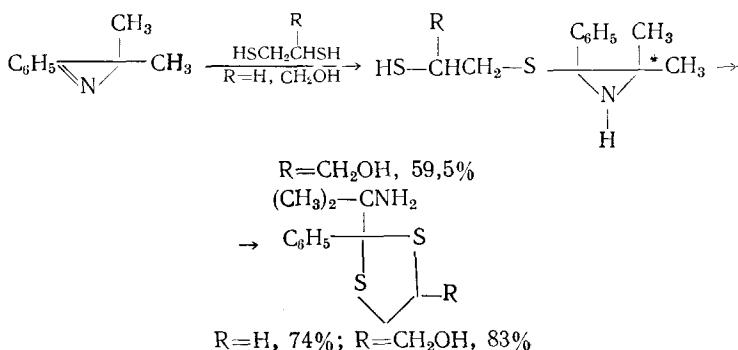
Трифторметилтииран получен [130] из хлорпропансульфенхлорида-2 и сероводорода:



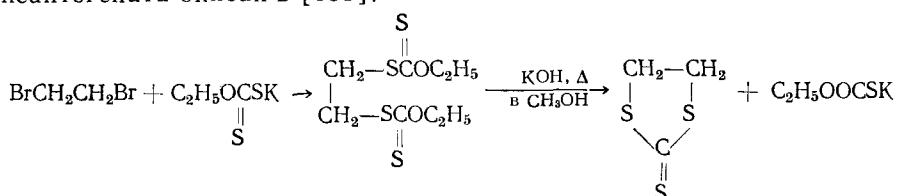
Полифункциональные производные тиолана синтезируют [131] с использованием кислоты Мильдрума, например:



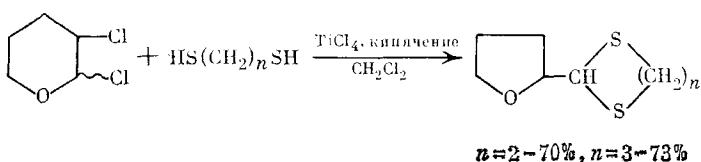
2-Аминоалкилированные производные 1,3-дитиолана синтезированы из  $\beta$ -дитиолов и 2Н-азиринов [132]:



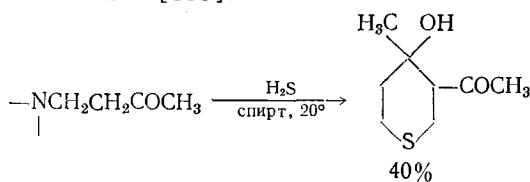
Препаративный метод синтеза 1,3-дитиолан-2-тиона и 4-фенил-1,3-дитиолан-2-тиона исходя из дигромэтана или 1-фенил-1,2-дигромэтана и ксантовогената описан в [133]:



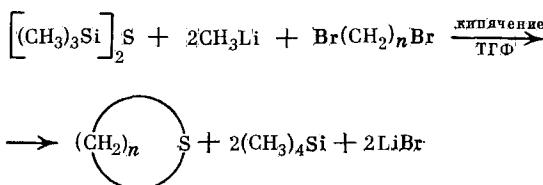
2-Тетрагидрофурил-1,3-дитиолан и -1,3-дитиан получены [134] из дитислов и 2,3-дихлортетрагидронира:



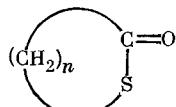
Действием сероводорода на кетонные основания Манниха получен полифункциональный тиан [135]:



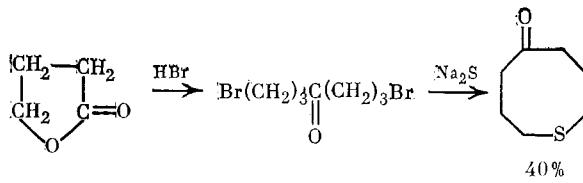
С участием реакционноспособной формы  $\text{Li}_2\text{S}$  (в момент образования) синтезированы [136] сульфида с числом членов в цикле, большим шести, по схеме:



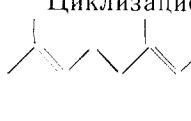
(перечислены  $n$ , выход сульфида: 6,61; 7,34; 8,22; 9,15; 10,20; 12,31%). С  $\text{Br}(\text{CH}_2)\text{COCl}$  так же получают [136] макротициклические тиолактоны;

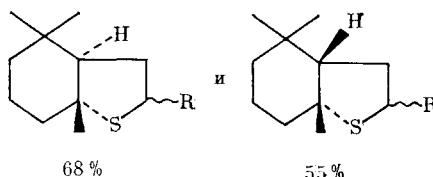


(перечислены  $n$ , выход тиолактона: 5,73; 7,0; 11,47; 15,64%). Тиациклооктанон-5 синтезирован [137], исходя из  $\gamma$ -бутиrolактона:



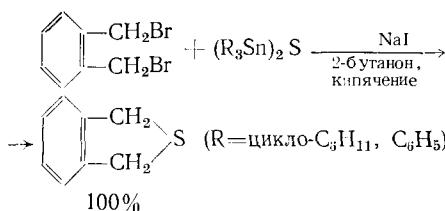
*цис-цис*-5,5,6,6-Тетрациан-2-тиабицикло[2.2.0]-гексан синтезирован [138] действием тетрацианэтилена на свежеполученный тиетен-2, выход 55%.

Циклизацией стереоизомеров гомогераниилтиолов  стого бора получены [139] соответственно *транс*- и *цис*-гемдиметил- и -триметилтиагидринданы; метод позволяет контролировать только стереохимию сочленения колец:

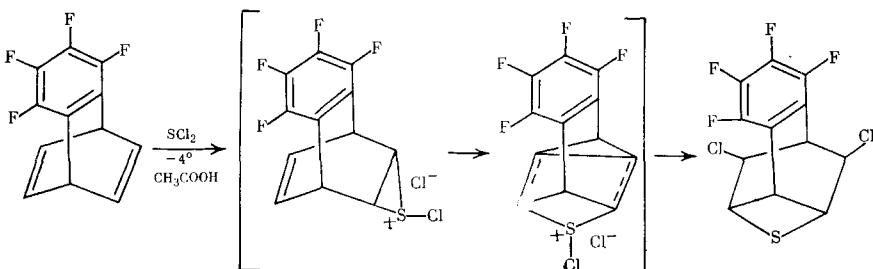


Тиоклайзеновская перегруппировка распространена [140] на алкенилтиотропоны.

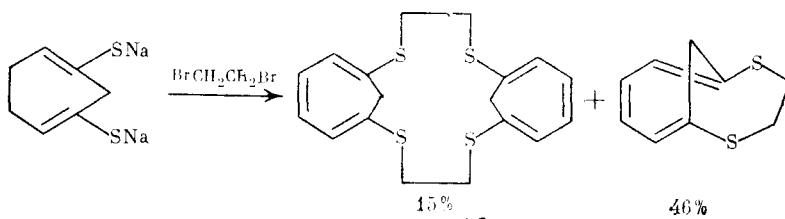
1,3-Дигидроизотионафтен получен [136] с участием оловоорганических соединений:



Экзо-экзо-6,9-Дихлор-3,4-тетрафторбензо-8-тиатрицикло- [3.3.1.0<sup>2,7</sup>]- nonен получен [141] по схеме:



Исходя из 1,3,5-циклогептатриен-дитиолата синтезированы [142] тиакраунэфиры с циклогептатриеновым фрагментом:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Фокин А. В., Коломиец А. Ф. Химия тиранов. М.: Наука, 1978, с. 14.
2. Vedejs E., Kraft G. A. Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 2857.
3. Ткаченко С. Е., Лыс Я. И., Чурилин В. С., Федосеев В. М. XVI Конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: Изд. ИОС АН Латв. ССР, 1984, с. 233.
4. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Кузнецова М. А., Калихман И. Д. Журн. орг. химии, 1978, т. 14, с. 185.
5. Веризова Т. В., Саркисов Ю. С., Родин А. А., Вьюнов К. А., Гинак А. И. XVI Конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: Изд. ИОС АН Латв. ССР, 1984, с. 190.
6. Батырова Л. М., Ровкина Н. М., Лопатинский В. П., Громов Н. А. Там же, 1984, с. 191.
7. Тащи В. П., Рукасов А. Ф., Орлова Т. И., Пуцикин Ю. Г., Баскаков Ю. А. Химия гетероцикл. соединений, 1982, с. 751.
8. Sotoya K., Yamada M., Takamoto T., Sakakibara T., Sudoh R. Synthesis, 1977, p. 884.
9. Нуретдинова О. Н., Арбузов Б. А. Материалы науч. конф. Ин-та органической и физической химии АН СССР. Казань: Изд. Казанского филиала АН СССР, 1969, с. 17.
10. Нуретдинова О. Н., Арбузов Б. А. Там же, 1971, с. 1.
11. Adams E. P., Ayad K. N., Doyle F. P., Holland D. O., Hunter W. H., Nayler J. H. C., Queen A. J. Chem. Soc., 1960, p. 2665.
12. Fujihava H., Imaoka K., Furukawa N., Oae S. Heterocycles, 1981, v. 16, p. 1701; C. A., 1982, v. 96, 6702.
13. Block E., Corey E. H., Penn R. E., Renken T. L., Sherwin P. F., Bock H., Hirabayashi T., Mohnand S., Solouki B. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 3119.
14. Schönberg A., Knöfel W., Frese E., Praefcke K. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 949.
15. Albert A., Yamamoto H. Adv. Heterocycl. Chem., 1973, v. 15, p. 19.
16. Albert A., Yamamoto H. Ibid, 1973, v. 15, p. 15.
17. Пат. США 3136781(1964); С. А., 1964, v. 61, 5612.
18. Tanainaka K., Kurono H., Mire S., Hirano A., Tanaka H. Пат. ФРГ 33702(1972); С. А., 1973, v. 80, 14935/03.
19. Карапулова Е. Н. В кн.: Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970, с. 53.
20. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинкин М. И., Лойм Н. М. В кн.: Ионное гидрирование. М.: Химия, 1979, с. 61.
21. Parnes Z. N., Lyakhovetsky Yu. I., Kalinkin M. I., Kursanov D. N., Belen'kii L. I. Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 1703.
22. Crumbie R. L., Ridey D. D. Austral. J. Chem., 1979, v. 32, p. 2777.
23. Tullen D. L., Bennet R. H. J. Heterocycl. Chem., 1969, v. 6, p. 115.
24. Дронов В. И., Кривоногов В. П., Никитина В. С. Химия гетероцикл. соединений, 1970, с. 335.
25. Кривоногов В. П., Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф. Там же, 1977, с. 1622.
26. Кривоногов В. П., Дронов В. И., Поконецикова Й. К. Там же, 1975, с. 1204.
27. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Там же, 1971, с. 1337.
28. Dagonneau M., Vialle J. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 415.
29. Волынский Н. П., Щербакова Л. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1080.
30. Щербакова Л. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: АН СССР, Институт нефтехим. синтеза, 1977.
31. Сюрэйор Ж. М. Химия гетероцикл. соединений, 1975, с. 579.
32. Vedejs E., Hagen J. P., Roach B. L., Spear K. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1185.
33. Толстиков Г. А., Кантюкова Р. Г., Спирихин Л. В., Халилов Л. М., Панасенко А. А. Журн. орг. химии, 1983, т. 19, с. 48.
34. Lautenschlager F. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2620.
35. Ершова И. И., Станинец В. И., Дегурко Т. А. Доповидення АН УССР. Сер. Б., 1975, с. 1097; С. А., 1976, 84, 58199.
36. Jones J. O., McElhinney R. S. J. Chem. Res. Synop., 1982, p. 116; С. А., 1982, v. 97, 56150.
37. Fischer C. H. Liebigs. Ann. Chem., 1981, p. 1899.
38. Власова Н. Н., Адамович М. Ю., Жила Г. Ю., Ярош О. Г., Воронков М. Г. XVI Конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: Изд. ИОС АН Латв. ССР, 1984, с. 125.
39. Елохина В. Н., Науманович А. С., Андреева Е. И., Фурсенко Е. И., Карнаухова Р. В. Там же, 1984, с. 355.
40. Повалеева О. С., Родионов В. Я., Суворов Н. Н. Журн. орг. химии, 1984, т. 20, с. 849.
41. Kondo K., Negishi A. III Intern. Congr. of Heterocycl. Chem., Abstr. of Papers, Syndai. Japan, 1971, p. 598.
42. Willer R. L., Éliel E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1925.
43. Волынский Н. П., Щербакова Л. П., Гальперн Г. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2299.
44. Волынский Н. П., Щербакова Л. П. Там же, 1979, с. 1077.
45. Волынский Н. П., Перепелитченко Л. И. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 460.
46. Волынский Н. П., Перепелитченко Л. И. Там же, 1982, т. 22, с. 400.
47. Biellmann J. F., Ducep J. B., Schmitt J. L., Vicen J. J. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1061.

48. Харченко В. Г., Смирнова Н. С., Чалая С. Н., Татаринова А. С., Чиченкова Л. Г. Журн. орг. химии, 1975, т. 11, с. 1543.
49. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Кожевникова Н. И. Там же, 1974, т. 10, с. 2421.
50. Харченко В. Г., Клейманова В. П., Якорева А. Р. Химия гетероцикл. соединений, 1970, с. 900.
51. Харченко В. Г., Чалая С. Н. Журн. орг. химии, 1975, т. 11, с. 1540.
52. Харченко В. Г., Боженова О. А., Шебалдова А. Д. Там же, 1982, т. 18, с. 2435.
53. Харченко В. Г., Кожевникова Н. И. Химия гетероцикл. соединений, 1983, с. 200.
54. Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф., Фазрахманова Л. Г., Махмутова И. Х., Хисамутдинова Р. А., Халилов Л. М., Никитин Ю. Е., Толстиков Г. А. Авт. свид. СССР 1089091 (1984); Бюл. изобр., 1984, № 16, с. 76.
55. Унковский Б. В., Малина Ю. Ф., Головин Е. Т., Бойко И. Л., Глухов Б. М. Авт. свид. СССР № 247316 (1969); РЖХим, 1970, 21Н134.
56. Vedejs E., Arco M. J., Powell D. W., Renga J. M., Singer S. P. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4831.
57. Nicolaou K. C., Magolda R. L., Wipio W. J., Barnette W. E., Lysenko Z., Joullie M. M. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3784.
58. Knight D. B., Hall R. W., Cleary D. G. J. Heterocycl. Chem., 1981, v. 18, p. 1649.
59. Basyouni M. N. Egypt J. Chem., 1978, v. 21, p. 477; C. A., 1981, v. 94, 192060.
60. Roush D. M., Price E. M., Templeton L. K., Templeton D. H., Heathcock C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 297.
61. Ikegami S., Ohishi J., Shimizu Y. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3923.
62. Klabunde C. J., White C. M., Elner H. F. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1778.
63. Бейко О. А., Гусинская С. Л. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 775.
64. Бейко О. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: Ташк. гос. ун-т, 1970.
65. Barbarella G., Dembech P. Org. Magn. Res., 1980, v. 13, p. 4.
66. Eliel E. J., Rao V. S., Riddell F. G. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, 3583.
67. Крапивин А. М., Перепеличенко Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 452.
68. Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф., Халилов Л. М., Никитин Ю. Е. Журн. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1709.
69. Bradshaw J. S., Hui Y. K. J. Heterocycl. Chem., 1974, v. 11, p. 649.
70. Воронков М. Г., Кнутов В. И. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1484.
71. Воронков М. Г., Кнутов В. И. Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, с. 535.
72. Setzer W. N., Ogle C. A., Wilson G. S., Glass R. S. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 266.
73. Bradshaw J. S., Hui J. Y., Chan J. Y., Haymore B. L., Christiansen J. J., Isatt R. M. J. Heterocycl. Chem., 1974, v. 11, p. 45.
74. Tabushi I., Tamaru Y., Yoshida Z. Tetrahedron Letters, 1970, p. 2931.
75. Ikegami S., Ohishi J., Shimizu Y. Heterocycles, 1977, v. 6, p. 387.
76. Shibusaki M., Ikegami S. Tetrahedron Letters, 1977, p. 4037.
77. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Химия гетероцикл. соединений, 1970, с. 1185.
78. Дронов В. И., Кривоногов В. П. В сб.: Органические соединения серы, Т. 2. Рига: Зиннатне, 1980, с. 58.
79. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Химия гетероцикл. соединений, 1972, с. 622.
80. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Там же, 1972, с. 1186.
81. Кривоногов В. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии Башкирск. филиала АН СССР, 1972.
82. Дронов В. И., Кривоногов В. П. XI науч. сессия по химии сераорганических соединений нефтей и нефтепродуктов. Тез. докл. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1978, с. 30.
83. Claus P. K., Vierhapper F. W. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 4016.
84. Vierhapper F. W., Willer R. L. Ibid, 1977, v. 42, p. 4024.
85. Урин А. Б., Горгадзе Г. Н., Вольнский Н. П., Гальперн Г. Д., Заикин В. Г. Тез. докл. XIV науч. сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Рига: Зиннатне, 1976, с. 56.
86. Зефиров Н. С., Рогозина С. В. Журн. орг. химии, 1971, т. 7, с. 2627.
87. Вольнский Н. П., Урин А. Б., Гальперн Г. Д. Нефтехимия, 1983, т. 23, с. 542.
88. Birch S. F., Dean R. A., Whitehead E. V. J. Org. Chem., 1954, v. 19, p. 1449.
89. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Комиссарова Н. Г. Журн. орг. химии, 1983, т. 19, с. 299.
90. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Комиссарова Н. Г., Зеленова Л. М., Там же, 1983, т. 19, с. 321.
91. Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф., Халилов Л. М., Никитин Ю. Е. Там же, 1980, т. 16, с. 1392.
92. Купранец Н. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Саратов: Саратовск. гос. ун-т, 1971.
93. Клименко С. К., Столбова Т. В. Успехи химии, 1985, т. 54, с. 803.
94. Клименко С. К., Бережная М. Н., Харченко В. Г. Журн. орг. химии, 1974, т. 10, с. 2425.
95. Столбова Т. В., Клименко С. К., Харченко В. Г. Там же, 1980, т. 16, с. 178.
96. Клименко С. К., Столбова Т. В., Харченко В. Г. Химия гетероцикл. соединений, 1981, с. 1338.
97. Смирнова Н. С., Клименко С. К., Бережная М. Н., Столбова Т. В., Харченко В. Г. Журн. орг. химии, 1975, т. 11, с. 440.

98. Клименко С. К., Столбова Т. В., Тырина Т. И., Сорокин Н. Н., Лещева И. Ф., Сергеев Н. М., Харченко В. Г. Химия гетероциклических соединений, 1984, с. 898.
99. Клименко С. К., Столбова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г. Там же, 1981, с. 1347.
100. Клименко С. К., Столбова Т. В., Бережная М. Н., Смирнова Н. С., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г. Журн. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1942.
101. Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 1373.
102. Унковский Б. В., Малина Ю. Ф., Головин Е. Т., Бойко И. П., Глухов Б. М. Авт. свид. СССР 239968 (1970); РЖХим, 1970, 21Н132.
103. Ohno A. Int. J. Sulf. Chem., 1971, v. 6, p. 183.
104. Greenbaum S. B. Пат. США 3488361 (1970); С. А., 1970, v. 72, 66825.
105. Zefirov N. S., Rogosina C. V. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 2345.
106. Рассудова А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Саратов: Саратовск. гос. ун-т, 1972.
107. Харченко В. Г., Рассудова А. А. Химия гетероциклических соединений, 1973, с. 196.
108. Харченко В. Г., Блинохватов А. В. Там же, 1978, с. 1615.
109. Аверина Н. В., Зефиров Н. С. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1077.
110. Зефиров Н. С., Рогозина С. В., Кянджецан Р. А. Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1448.
111. Lantos J., Ginsburg D. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 2507.
112. Лерман Б. М., Комиссарова Н. Г. XVI Конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: Изд. ИОС АН Латв. ССР, 1984, с. 200.
113. Хушвахтова С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1970.
114. Хушвахтова С., Викторова Е. А., Данилова Т. А. В сб.: Гетерогенные каталитические реакции получения и превращения гетероциклических соединений. Рига: Зиннатне, 1971, с. 237.
115. Хушвахтова С., Данилова Т. А., Викторова Е. А. Нефтехимия, 1972, т. 12, с. 401.
116. Талаат Мустафа Селим Абдин. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1974.
117. Аухареева Р. Г., Данилова Т. А., Анисимов А. В., Викторова Е. А. Химия гетероциклических соединений, 1981, с. 611.
118. Makisumi Y., Tokada S., Masukura Y. Chem. Commun., 1974, v. 850.
119. Анисимов А. В., Ионова В. Ф., Бабайцев В. С., Говорек В. С., Викторова Е. А. Химия гетероциклических соединений, 1979, с. 1062.
120. Анисимов А. В., Ионова В. Ф., Бабайцев В. С., Викторова Е. А. Журн. орг. химии, 1979, т. 15, с. 882.
121. Анисимов А. В., Бабайцев В. С., Колосова Т. А., Викторова Е. А. Химия гетероциклических соединений, 1982, с. 1338.
122. Vögtle F., Neumann P., Zuber M. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 2955.
123. Sato T., Wakabayashi M., Hata K., Kainoshio M. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 2737.
124. Boekelheide V., Hollings R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3512.
125. Vögtle F., Hohner G., Weber E. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, p. 366.
126. Vögtle F., Klieser B. Synthesis, 1982, p. 294.
127. Sindelar K., Holubek J., Ryska M., Svatek E., Dlabac A., Hrubantova M., Protiva M. Collect. Czech. Chem. Commun., 1982, v. 47, p. 72.
128. Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Стасевич Г. З., Вераксич Е. Л., Фимич Е. Р. Химия гетероциклических соединений, 1985, с. 1322.
129. Аллахвердиев М. А., Фарзалиев В. М., Мамедов Ч. И. Там же, 1985, с. 1319.
130. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Розов Л. А., Кнуниэнц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2588.
131. Завьялов С. И., Дорофеева О. В., Таганова О. К. Там же, 1985, с. 1691.
132. Элькинсон Р. С., Еремеев А. В., Лиепиньши Э. Э. Химия гетероциклических соединений, 1985, с. 623.
133. Ходорковский В. Н., Пойкан Я. Я., Крейцберг Я. Н., Нейланд О. Я. Журн. орган. химии, 1985, т. 21, с. 1345.
134. Mottoh A., Reese C. B. Chem. Commun., 1984, p. 1028.
135. Токмурзин К. Х., Дандыбаев Ж. Б., Кожабеков Ж. Е., Амирханов Ш. А., Жумалиев С. Химия гетероциклических соединений, 1984, с. 701.
136. Steliou K., Salama P., Corriveau J. Organ. chem., 1985, v. 50, p. 4969.
137. Almírante N., Forti L. J. Heter. Chem., 1984, v. 21, p. 1121.
138. Marinuzzi-Brosemter S. A., Dittmer D. C., Chen M. H. M., Clardy J. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 799.
139. Saito A., Matsushita H., Kaneko H. Heterocycles, 1985, v. 22, p. 2535.
140. Takeshita H., Uchida K., Mametsuka H. Heterocycles, 1983, v. 20, p. 1709.
141. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Комиссарова Н. Г. Журн. орган. химии, 1985, т. 21, с. 1915.
142. Okazaki R., O-oka M., Tokito N., Inamoto N. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 180.

Институт Нефтехимического синтеза  
АН СССР, Москва