

УДК 547.818.59.1.07; 547.736.732, 547.665.07, 269, 1+547, 279, 52; 223

РЕАКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Караулова Е. Н.

Рассмотрены последние достижения в химии насыщенных циклических сульфидов, главным образом с числом членов в цикле 3—10, и их производных. Обобщены результаты исследований, касающихся функционализации сульфидов и превращений сульфидов в ациклические соединения.

Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

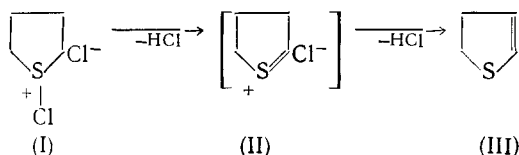
I. Введение	1131
II. Комплексы с участием циклических сульфидов	1131
III. Окисление сульфидов	1134
IV. Реакции с раскрытием гетероцикла	1136
V. Перегруппировки с изменением числа членов в цикле	1142
VI. Полимеризация циклических сульфидов	1151
VII. Термолиз и фрагментация циклических сульфидов	1153
VIII. Дегидрирование и десульфуризация циклических сульфидов	1154
IX. Фотохимические реакции сульфидов	1157
X. Функционализация без изменения углеродного скелета	1158
XI. Синтез и реакции циклических сульфониевых солей	1161

I. ВВЕДЕНИЕ

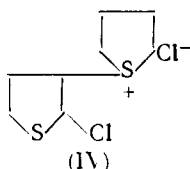
За последние 10—15 лет получили широкое применение в синтетической органической химии такие реакции циклических сульфидов, как сигматропные перегруппировки и реакции с раскрытием кольца. Получены новые данные по «традиционным» реакциям — комплексообразованию и окислению. Интенсивно развивались синтез и реакции сульфониевых солей. Они перспективны для использования в химии красителей, в качестве фунгицидов, флокулянтов. Цвиттер-ионы на основе солей арилтиоэтилоалканов нашли применение в качестве мономеров для получения водо- и кислотоустойчивых полимеров. Обзор охватывает литературу до 1986 г., главным образом — за последние 10 лет. Более ранние сведения отражены в монографиях [1, 2] и в обзорах [3—5].

II. КОМПЛЕКСЫ С УЧАСТИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

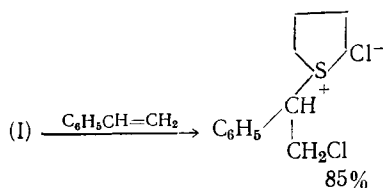
Тиолан образует с хлором комплекс (I) состава 1:1, устойчивый в метаноле только при низкой температуре [6]. При повышении температуры комплекса (I) протекает реакция Пуммерера, при этом предположительно образуется карбосульфониевый ион (II), претерпевающий дальнейшие превращения [7]:



Образующийся при этом дигидротиофен (III) присоединяется к комплексу (I), давая токсичный (2-хлор)-3-тиоланилтиолоаний хлорид (IV):



Хлористый водород замедляет разложение комплекса (I), возможно, ингибируя образование (II). Комплекс (I) реагирует с ненасыщенными соединениями, давая сульфониевые соли; лучше всего идет реакция со стиролом [7]



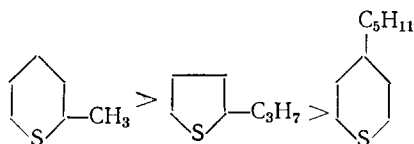
Комплексы с переносом заряда, образованные тиоланом, тианом и 1,4-дитианом с иодом поглощают в дальней ИК-области при (соответственно) 158, 200; 157, 214; 165 см^{-1} , а комплексы этих же сульфидов с бромидом иода — при 186–188 и 222–228 см^{-1} [8].

Насыщенные циклические сульфиды образуют донорно-акцепторные комплексы с участием водородной связи с гидроксилсодержащими соединениями. При адсорбции на кремнеземе и окиси алюминия тиолан и тиан образуют водородные связи с гидроксильными группами сорбентов, имеет место также взаимодействие с электроноакцепторными центрами поверхности окиси алюминия [9]. Для комплексов тиолана с фенолами определены термодинамические характеристики: для водородной связи в комплексе тиолан — фенол $\Delta H = -3 + 0,2$ ккал/моль, $\Delta S = -9,4$ ккал/моль·град; а в комплексе тиолана с резорцином $\Delta H_1 = -4,6 \pm 0,8$ ккал/моль, $\Delta S_1 = -13$ ккал/моль·град [10].

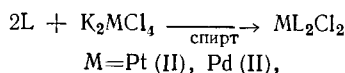
Способность сульфидов, в том числе циклических, к образованию комплексов с ацетатом двухвалентной ртути положена в основу ацидиметрического метода количественного определения сульфидов с применением потенциометрии [11].

Устойчивость комплексов тиолана (а также *d*-биотина) с биологически важными ионами металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), а также с Ag^+ в 50%-ном спирте, 96% ДМФ и 98% ДМСО или D_2O весьма мала; с уменьшением концентрации воды взаимодействие сульфидов со всеми ионами, кроме Ag^+ , увеличивается [12].

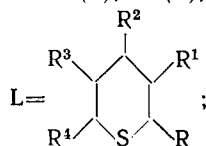
Для моделирования экстракционной способности нефтяных сульфидов из K_2ReOCl_5 получены [13] комплексы 2-пропилтиолана, 2-метил- и 4-амилтиана состава $\text{L}_2\text{Re}(=\text{O})\text{Cl}_3$, где L — тиациклоалкан. Они имеют структуру уплощенного октаэдра, где атомы хлора и один из лигандов расположены в экваториальной плоскости, а кислород и вторая молекула сульфида занимают вершины октаэдра. Энергия образования комплексов и термическая устойчивость их уменьшаются в ряду лигандов



Из арил- и алкилзамещенных тианов, тиадекалинов и пергидротиоксантенов получены ацидокомплексы с солями двухвалентной платины и палладия [14, 15]:



$\text{M} = \text{Pt (II)}, \text{Pd (II)},$

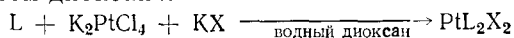


$\text{R} = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$;

$\text{R} = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$,

$\text{R}^3\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$; $\text{RR}^1 = \text{R}^3\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$; $\text{RR}^1 = \text{R}^3\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{RR}^1 = \text{R}^3\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

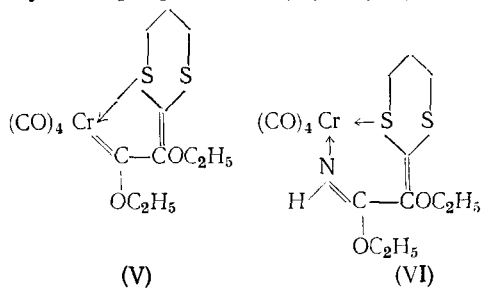
Два последних соединения при перекристаллизации из бензола образуют $PtL_2Cl_2 \cdot C_6H_6$ и $PtL_2Cl_2 \cdot 2C_6H_6$ соответственно. Комплексы обнаруживают умеренную антимикробную активность; более заметную антифаговую активность имеют комплексы би- и трициклических сульфидов [14]. Из PdL_2Cl_2 и KBr в водном ацетоне получены [15] с выходами 83–94% комплексы PdL_2Br_2 , имеющие *транс*-конфигурацию; комплексы PtL_2X_2 , получены в водном диоксане:



$X=Br, I$; $L=2,6$ -дифенил-, 4-метил-2,6-дифенил- или 2, 4, 6-дифенилтиан.

Комплекс хлористого палладия с 4-метил-2,5-дифенилтианом применили [16] в качестве катализатора при дегидрогалогенировании 3,4-дихлорбутена-1.

Из 1,3-тиана получены [17] хелаты (V) и (VI)



В последние годы изучается комплексообразование макроциклических сульфидов, в особенности тиакраун-эфиров (обзор комплексов сульфидов с переходными металлами см. [18]). Получены [19] комплексы 1,4,7-тритиацклонопана с тетрафторборатами одновалентных меди, никеля и кобальта; атом металла в этих комплексах находится в центре слегка деформированного октаэдра. Исследованы комплексы 1,4,8,11-тетратиациклотетрадекана (VII) с солями родия, кобальта $[Rh(VII)X_2]^+$ и $[Co(VII)X_2]^+$, где $X=Cl, Br, NCS, NO$ или $1/2 Cr_2O_4$. Комплексы кобальта получают тремя способами: из соли двухвалентного кобальта с некоординирующим анионом и сульфида с последующей реакцией полученного комплекса с координирующим анионом и окислением воздухом; из соли кобальта, сульфида и аниона с окислением в одну стадию; в комплексе с трехвалентным кобальтом проводят обмен с более сильно координирующим анионом [20].

Комплексы с родием имеют *цис*-строение. Для перечисленных выше комплексов измерены [20] магнитные моменты и молекулярная проводимость, получены спектры поглощения в ИК- и видимой области. Восстановлением комплексов родия получен [21] катион $[Rh(VII)]^+$ и исследована его способность к координации с различными анионами и электрофилами. Катион $[Rh(VII)]^+$ вступает в реакции окислительного присоединения, например с хлористым ацетилом, с повышением координационного числа родия и степени его окисления (до Rh^{2+}).

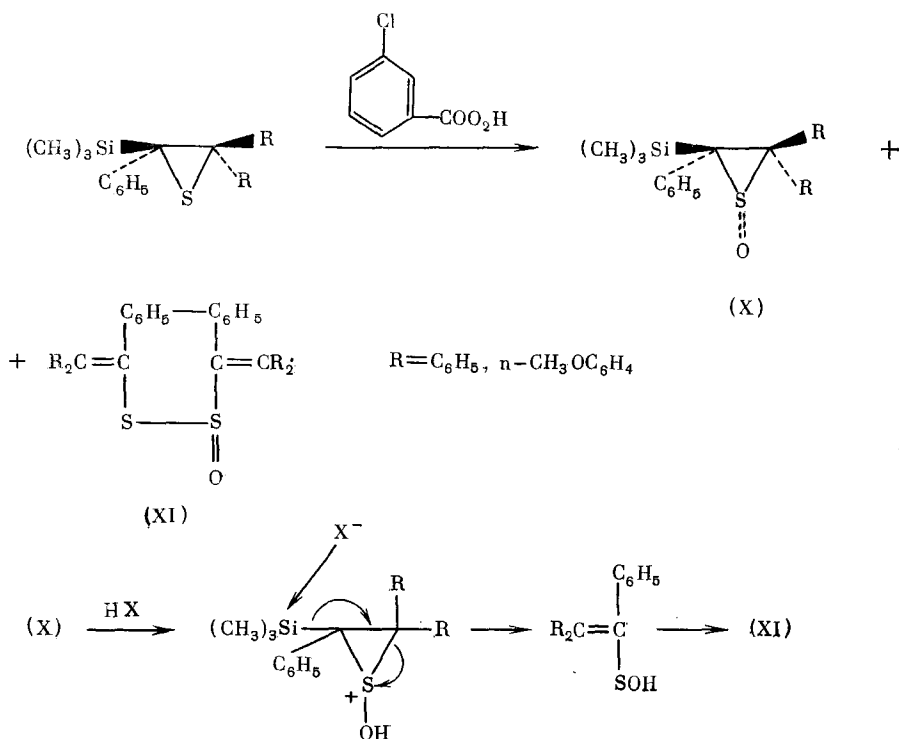
Изучена [22] экстракционная способность тиакраун-эфира (VII) для катионов $Na^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Te^+, Ag^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ (анионы — перхлорат, пикрат, тетрафенилборат). Количественно извлекается только медь. Получены [23] комплексы пентатиа-15-краун-5 (1,4,7,10,13-пентатиацклопентадекана) (VIII) с одно- и двухвалентной медью. Электролитическое восстановление комплекса $[Cu(VIII)]^{2+}$ в атмосфере азота приводит к $Cu[(VIII)]^+$. Оба комплекса в кристаллическом состоянии мономерны.

Комплекс с Cu^{2+} имеет квадратно-пирамидальную геометрию с атомом меди, расположенным на 0,41 Å выше базальной плоскости, образованной четырьмя донорными атомами серы, пятый атом серы координирован в вершине, но отклонен на $12,8^\circ$ от перпендикуляра. Комплекс с Cu^+ имеет строение искаженного тетраэдра, близкое к геометрии с Cu^{2+} , за тем исключением, что одна из связей $C-S$ в базальной плоскости нарушена. Для обоих комплексов перхлорат-анионы не координированы.

Комплекс 1,4,7,10,13,16-гексациклооктадекана (гексациа-8-краун-6) (IX) с пикратом никеля (1:1) получают [24] кипячением в ацетоне. Октаэдрический комплекс $[\text{Ni}(\text{IX})]^{2+}$ имеет звездообразное строение: ион никеля находится в центре симметрии, а тиакраунэфир его окружает.

III. ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ

Окисление тиранов и замещенных фенилтираноксидов перекисными соединениями рассмотрено в монографии [2]. При окислении *цис*-2,3-дифенилтирана надбензойной кислотой образуется исключительно *анти*-сульфоксид [25]. Силилированные тираны при подобном окислении наряду с сульфоксидом (с *анти*-расположением SO-группы по отношению к силильной группе) дают продукты раскрытия кольца, возможно, в результате катализированного кислотой превращения сульфоксида (X) в неустойчивую сульфеновую кислоту, которая претерпевает димеризацию с одновременной дегидратацией [26]:

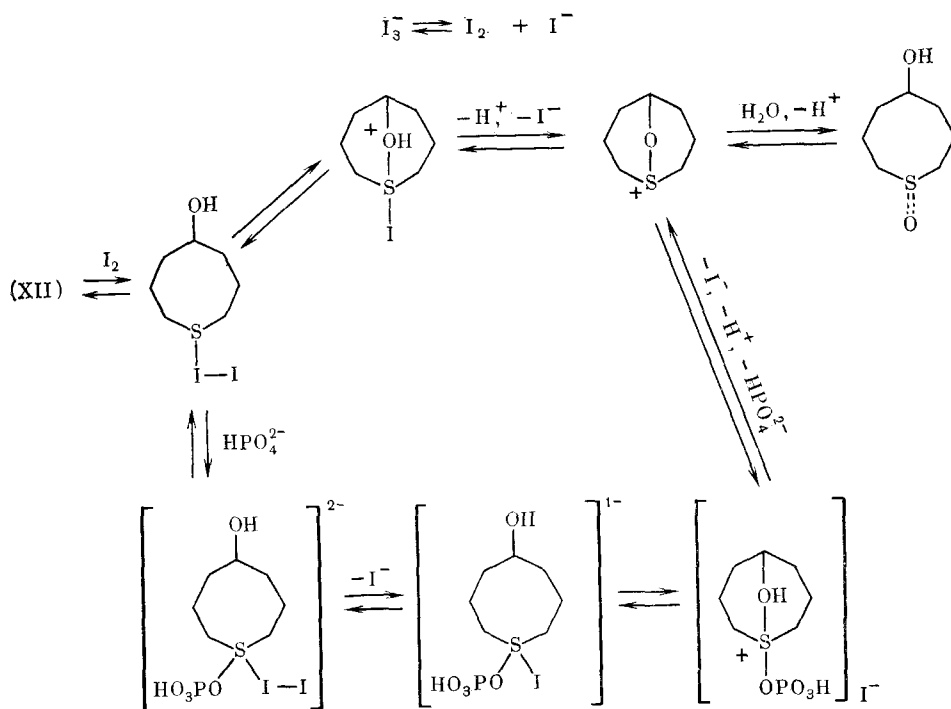


Альтернативное гомолитическое раскрытие кольца (X), однако, не исключается.

Тетрафторметил-1,3-дитиетан окисляется хромовым ангидридом или азотной кислотой до моносulfона [2].

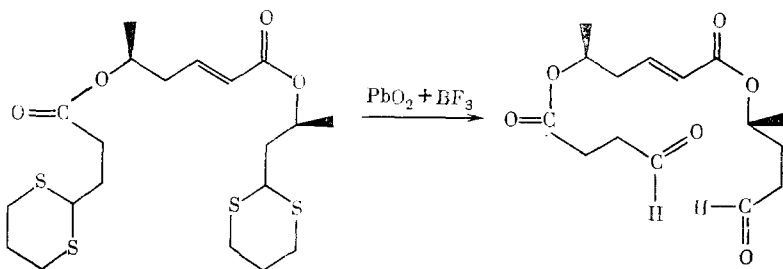
Тиолан превращается в циклобутан при озонировании в кислороде [27]. Окисление тиолана в сульфоксид газообразным кислородом катализируется нефтяными металлопорфиринами, лучше всего ванадил-порфиринами [28]. При окислении тиолана и тиана кислородом воздуха в присутствии двухлористой меди (в изопропиловом спирте при 130° и 50 атм) [29] образуются сульфоксиды с выходами 50–70% и селективностью 70–80%; 2-гексилтиолан в этих условиях не окисляется. Тиолан и тиан окисляют до сульфонов кипячением с раствором перманганата двухвалентной меди или смеси перманганата калия и медного купороса [30]. 2,5-Дихлорметилтиолан и 2-хлорметил-5-хлортиан окисляли до сульфоксидов гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии MoCl_5 [31]; этим же способом (в бензоле) 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетратиаадамантан окислен в 2-оксид, выход 55% [32]. Окисление 4-гидрокситиана,

4-метил-4-гидрокситиана и 5-гидрокситиациклооктана (XII) иодом в водном метаноле в присутствии фосфатного буфера протекает с участием *транс*-аннулярного взаимодействия гидроксила с серой [33]; в случае сульфида (XII) выделен мостиковый промежуточный 9-окса-1-тиониабикло [3.3.1] нонантриидид (на схеме не показан), окисление приводит к гидроксисульфоксидам с подавляющим преобладанием стереоизомеров с *транс*-положением OH- и SO-групп (свыше 92%). При этом из триодида сначала образуется комплекс сульфида с иодом, который распадается по двум направлениям, главное направление зависит от буфера и имеет обратный второй порядок по иодиду:



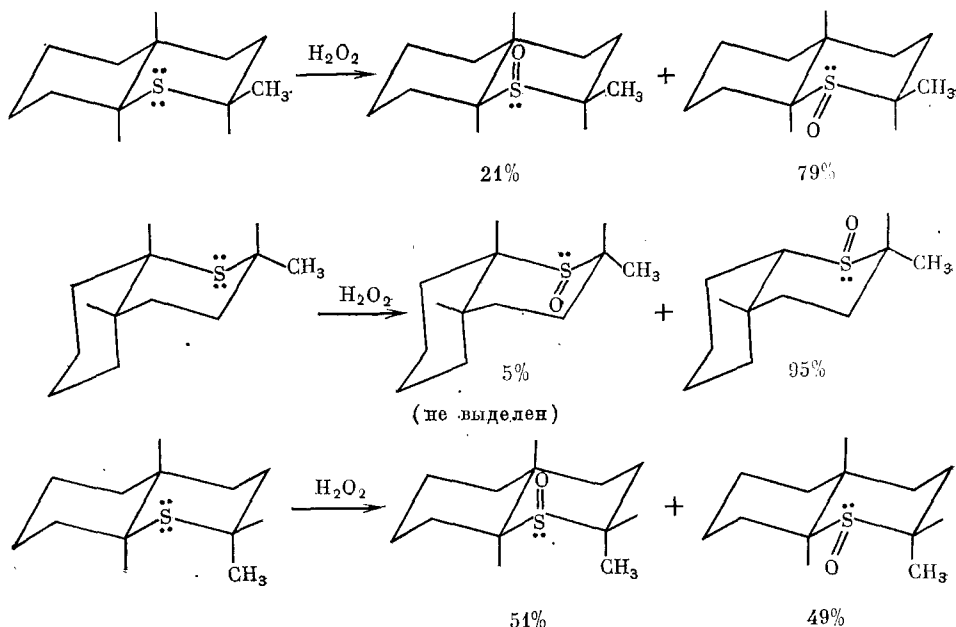
При электрохимическом окислении 4-(*n*-хлорфенил)тиана в водном ацетоне или ацетонитриле в присутствии бромидов, например $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrg}$, получают [34] изомерные сульфоксиды с выходом 80% (в условиях кинетического контроля образуется около 90% *транс*-изомера, а при равновесии — 80% *цис*-изомера). Один из атомов серы в 2(α -тетрагидрофурил)-1,3-дитиане окисляется периодатом натрия [35], выход сульфоксида 70%.

Действием перекиси водорода в уксусной кислоте на 2-фенил-5-(*o*-карбоксифениламино)- и 2-фенил-5(*o*-карбоксифенилмеркапто)-1,3-дитианы получены [36] соответствующие *бис*-сульфоны. Глубокий окислительный гидролиз 1,3-дитианов использован [37] в одной из стадий синтеза грахамимицина:



При окислении стереоизомеров 3-метил-2-тиабикло[4.4.0]декана перекисью водорода в уксусной кислоте [38] были выделены стереоизомер-

ные сульфоксиды:



Окисление тиадекалинов и тиабицикло[4.3.0]нонанов рассмотрено также в обзоре [5].

4-Тиагомоадамантан окислен [39] *m*-хлорнадбензойной кислотой в сульфоксид, выход 54%. 2-экто-Гидрокси-4-тиагомоадамантан (XIII) окислен [39] пиридиний-хлорхроматом в соответствующий кетон, выход 48%; наряду с кетоном образуется в результате скелетной перегруппировки (с участием эписульфониевого иона) 3-тиатрицикло[5.3.1.0^{4,9}]ундец-5-ен.

Уместно также рассмотреть окисление нефтяных сульфидов, так как среди них насыщенные циклические сульфиды преобладают [1]. Окисление нефтяных сульфидов до сульфоксидов — главный метод их функционализации. При жидкофазном окислении атмосферным кислородом в присутствии хлорида меди в изопропанол (нагревание под давлением) [40] глубина конверсии нефтяных сульфидов не превышает 90%, а максимальное значение избирательности при этом 80% (при выходе около 70 мол. %). При окислении концентрата нефтяных сульфидов кислородом в присутствии фенолята меди образование сульфоксидов затормаживается из-за конкурентной реакции окисления углеводородов, присутствующих в концентрате [41]. Окисление нефтяных сульфидов до сульфоксидов непосредственно в нефтяных дистиллатах целесообразно вести гидроперекисями *трет*-амила, *трет*-бутила и кумила [42, 43]; наиболее высокая конверсия достигается при окислении, катализированном соединениями молибдена в присутствии карбоновых кислот [43]. Нафтенат молибдена рекомендуют [44] использовать в качестве катализатора при окислении нефтяных сульфидов до сульфоксидов перекисью водорода.

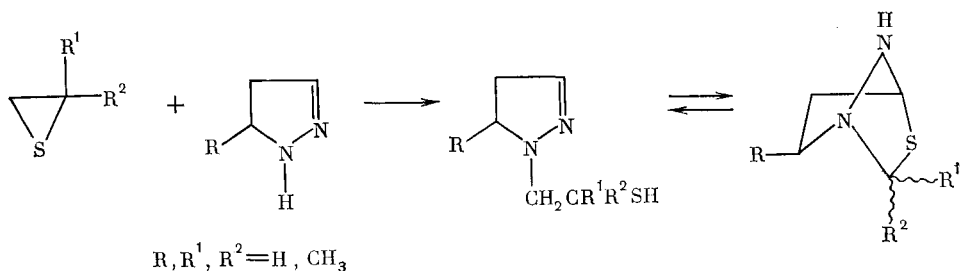
В работе [45] концентраты нефтяных сульфидов окисляли до сульфоксидов смесью воздуха и двуокиси азота. Метод нельзя считать удачным, так как наряду с сульфоксидами образуется сложная смесь азотсодержащих продуктов.

IV. РЕАКЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ГЕТЕРОЦИКЛА

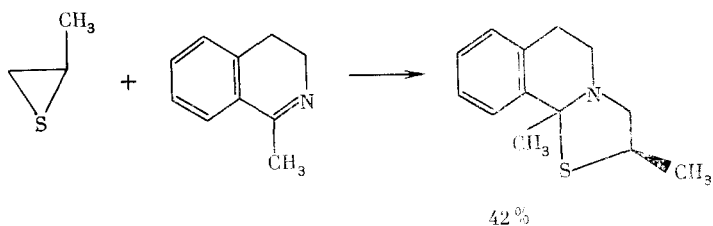
1. Действие нуклеофильных агентов

При взаимодействии тирана и его метилзамещенных с ненасыщенными циклическими азотистыми основаниями, раскрытие тиранового цикла происходит в соответствии с правилом Красуского [46, 47]. С 2-пи-

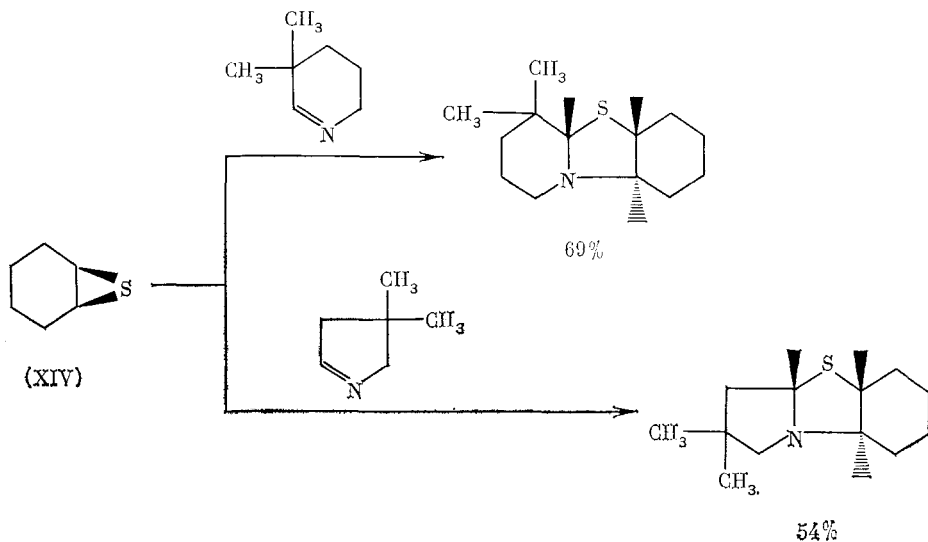
разолинами образуются 1(2-меркаптоалкил)-2-пиразолины, которые способны обратимо изомеризоваться в 4-тиа-1,8-дизабицикло[3.2.1]октаны [46]. Из 5-метил-2-пиразолина образуется смесь диастереомерных продуктов меркаптоалкилирования в сравнимых количествах:



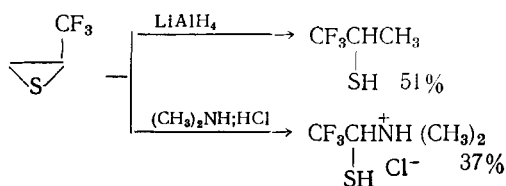
С 2,3,4,5-тетрагидропиридинами и 1-пирролинами образуются соответственно пергидротиазола[2,3-а]-пиридины и пергидропирроло-[2,1-б]-тиазолы [47]. В случае метилтирана преимущественно образуются соединения с *цис*-расположением ангулярного заместителя и метильной группы:



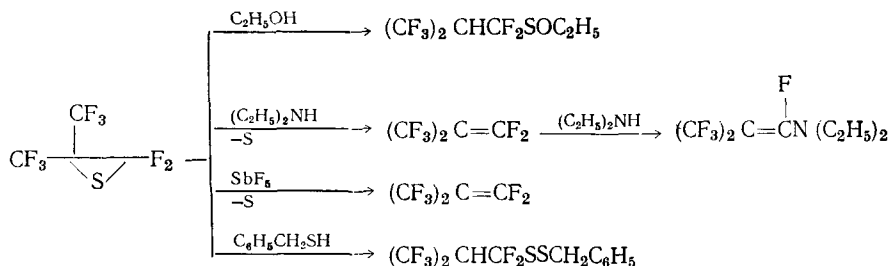
В случае эпитиоциклогексана (XIV) раскрытие тиранового цикла сопровождается обращением конфигурации [47]:



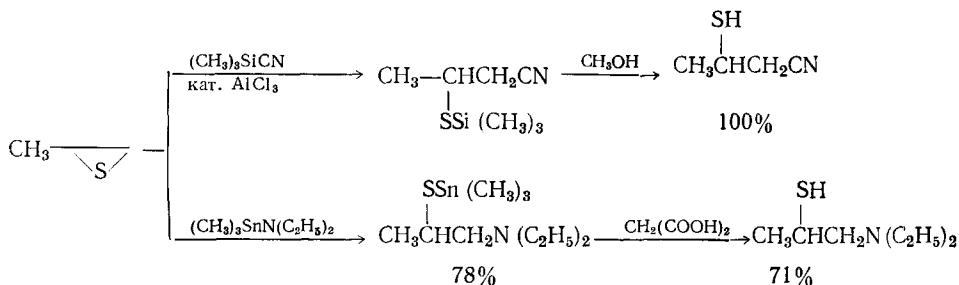
Действием аминов на бутоксиметилтиран синтезированы [48] аминомеркаптаны $C_4H_9OCH_2CH(SH)CH_2NRR^1$ ($R=R^1=C_4H_9$; $R=C_6H_5$, $R^1=CH_3$). Аналогично действуют нуклеофильные агенты на трифторметилтиран [49]



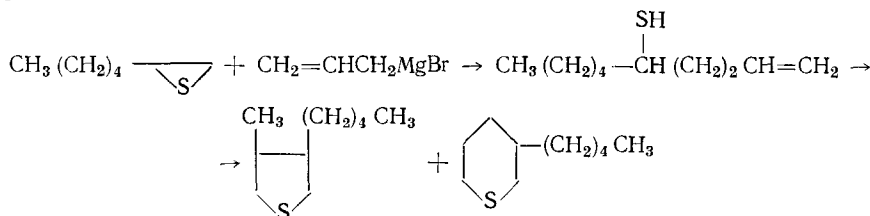
В отличие от этого, в случае перфтортирана атака нуклеофильного агента направляется на атом серы [50]:



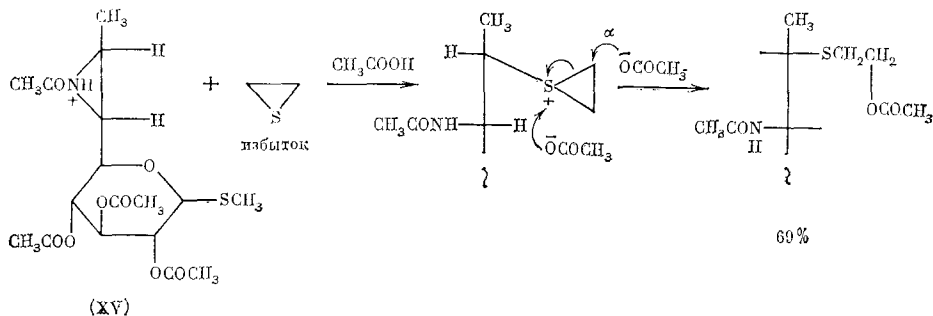
Региоселективное раскрытие тиранового кольца происходит при действии органических соединений элементов IVb-группы [51], таких как $(\text{CH}_3)_3\text{SnNR}_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Последующий алкоголиз или ацидолиз продуктов реакции приводит к β -амино- или β -цианотиолам:



Большое синтетическое значение имеет реакция тиранов (в том числе эпитиоциклогексана (XIV)) с алкилмагнильбромидами. При этом получают алкантиолы, последующая циклизация которых приводит к пятичленным и шестичленным тиациклоалканам [52–54]¹, например [52]:



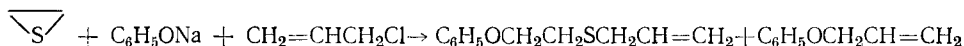
Производное антибиотика линкомицина — тетраацетилэпимин (XV) дает при действии тирана в уксусной кислоте 7-(2-ацетоксиэтил)тиопроизводное [55]:



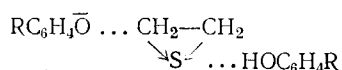
Раскрытие тиранового цикла фенолами в условиях основного катализа приводит к полимеризации тирана; для ее подавления вводят

¹ Подробно см. обзор [4].

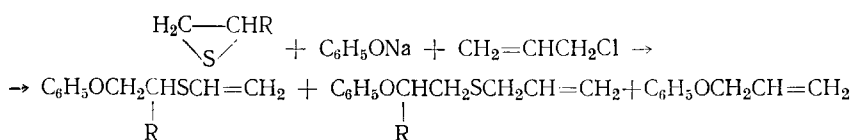
сильный электрофил — хлористый аллил [2, 56—59]:



Исследование кинетики реакции привело к заключению [56], что ее механизм включает образование комплекса фенолята натрия с тиранами. В случае замещенных фенолятов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{ONa}$ ($\text{R} = n\text{-CH}_3$, $n\text{-OCH}_3$, $m\text{-CH}_3$, $n\text{-F}$, $n\text{-Cl}$, $n\text{-I}$, $m\text{-Cl}$) с ростом электроноакцепторных свойств заместителя скорость раскрытия цикла уменьшается, а с ослаблением кислотности фенола (путем введения электронодонорных заместителей) — увеличивается [57]. Раскрытие кольца осуществляется за счет совместного действия нуклеофильного и протонодонорного агентов:

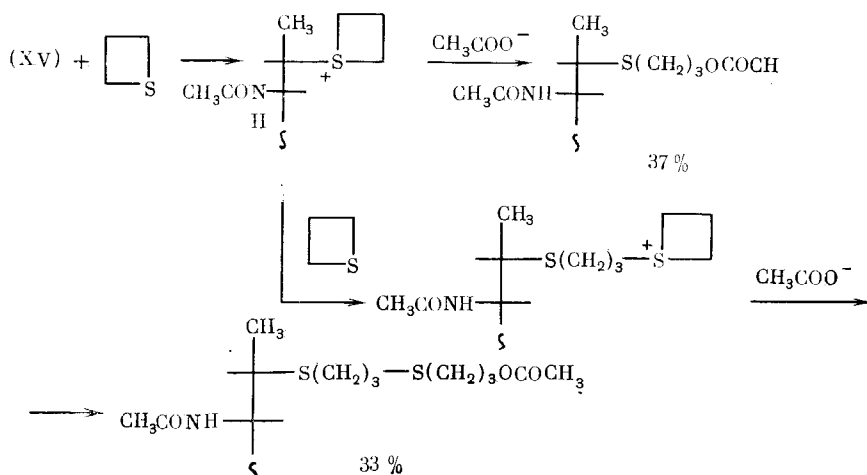


При взаимодействии замещенных тиранов направление раскрытия тиранового цикла изменяется в зависимости от электронного характера заместителя [58]:



Для заместителей, электронное влияние которых передается по индуктивному механизму, преобладают продукты, отвечающие раскрытию кольца по правилу Красуского ($\text{R} = \text{CH}_3$, 75%; $\text{R} = \text{CH}_2\text{OCH}_3$, 96%; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, 75%). Для заместителей, содержащих π -электронную систему, преобладают аномальные продукты реакции ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 80%; $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, 90%). Аналогично протекает реакция с дизамещенными тиранами [59]; в высокополярных апротонных растворителях резко увеличивается скорость и региоселективность реакции [59].

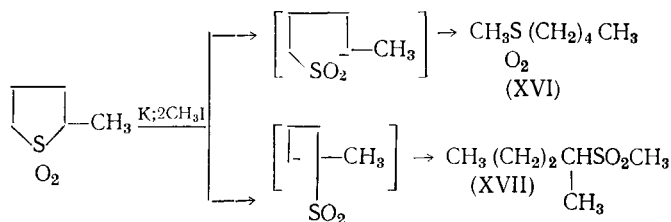
Тиетан в уксусной кислоте реагирует с тетраацетилэпимином (XV) в двух направлениях [55]: наряду с 7-(3-ацетоксипропил)тиопроизводным происходит взаимодействие со второй молекулой тиетана:



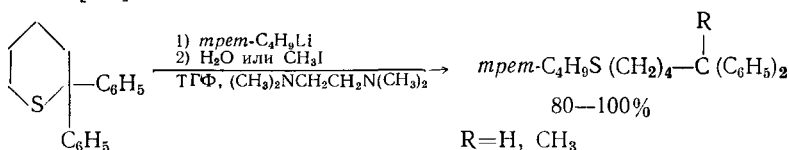
Тиолан и тиан реагируют с соединением (XV) только по первому пути [55] — образуются соответственно 7-(4-ацетоксибутил)тиопроизводное (выход 71%) и 7-(5-ацетоксипентил)тиопроизводное (выход 11%).

Эффективный реагент расщепления связи $\text{C}-\text{S}-$ коллоидный калий [60] (получают диспергированием калия в толуоле под действием ультразвука). Изучено его действие на сульфоны тиетана, тиолана, 2-алкилтиоланов и тиана. Выходы метилалкилсульфонов 84—94%. На примере 2-метилтиоландиоксида показано, что реакция региоселективна — раз-

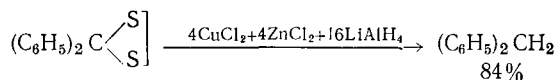
рыв связи C—S происходит главным образом у замещенного атома углерода (отношение (XVI) : (XVII) = 10 : 1)



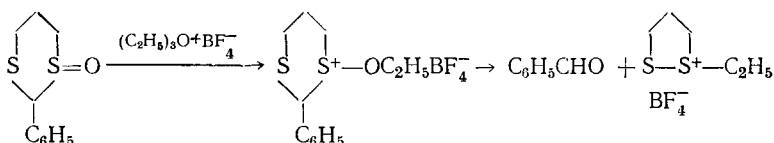
Аналогично раскрывается кольцо 2,2-дифенилтиана при действии *трет*-бутиллития [61]:



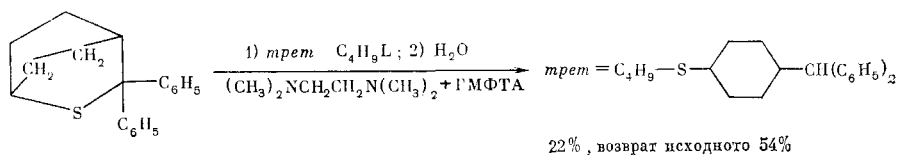
Восстановительное расщепление C—S связи у C(2) в 2,2-дифенил-1,3-дитиолане происходит при совместном действии алюмогидрида лития и хлоридов меди и цинка [62]:



Внутримолекулярный распад наблюдался [63] при действии триэтил-оксонийборфторид на 2-фенил-1,3-дитиан-1-оксид:

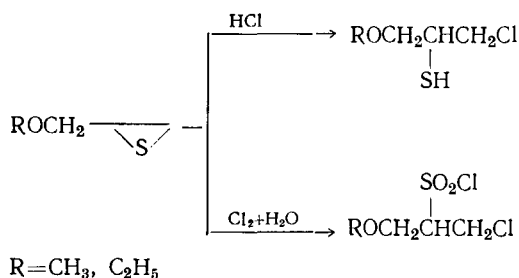


Разрыв связи C—S в 3,3-дифенил-2-тиабицикло[2.2.2]октане при действии *трет*-бутиллития идет с трудом [61]:



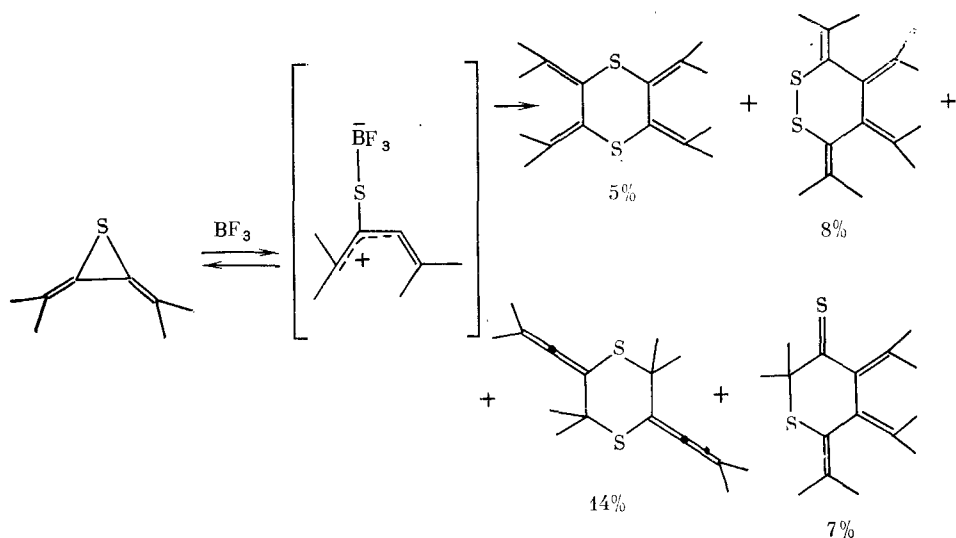
2. Действие электрофильных агентов

2-Алкоксиметилтираны с соляной кислотой при низких температурах или с хлором реагируют по правилу Красуского [64]:

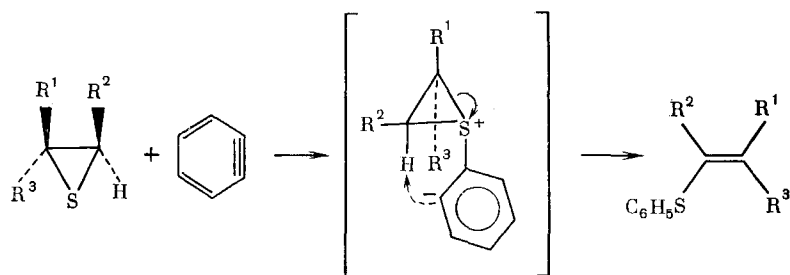


Диалленэписульфид («тиранорадиален») при действии эфира трехфтористого бора образует (наряду с полимерами) дитиа [6] радиале-

ны [65]:



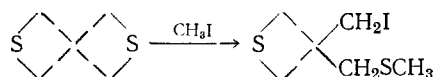
Тиран, а также метил-, 2,2-диметил-, гексил-, фенил-, 2,3-дифенил-тиран, эпитиоциклогексан и эпитиоциклооктан реагируют с сильным электрофилом — 1,2-дегидробензолом, образуя фенилвинилсульфиды с выходами 71–90% [66]:



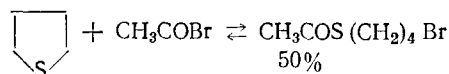
Анионная часть промежуточного бетаина действует как основание и отнимает кислый водород трехчленного кольца с одновременным образованием связи C—C и разрывом связи C—S . Реакция стереоспецифична: из *цис*-2,3-дифенилтирана образуется *цис*-, а из *транс*-2,3-дифенилтирана — *транс*-фенилтиостильбен.

Трифторметилтиран атакуется электрофильными агентами (Cl_2 , HCl , CH_3COCl) по атому серы. Получаются соответственно 1,1,1-трифтор-3-хлорпропан-2-сульfoxлорид (выход 72%), 1,1,1-трифтор-3-хлорпропантиол-2 (выход 69%) и его ацетат (выход 38%) [49].

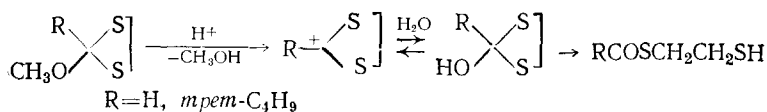
Цикл дитиаспирогептана раскрывается иодистым метилом [67]:



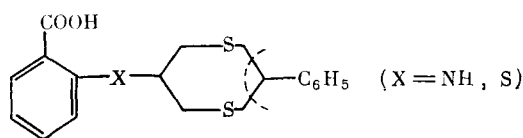
Тиолан обратимо расщепляется бромистым ацетилом при кипячении [68]:



Изучены кинетика и механизм гидролиза 2-метокси-1,3-дителианов в кислых средах [69]. Реакция идет в три стадии и приводит к 2-меркаптоэтилтиокарбоксилатам:



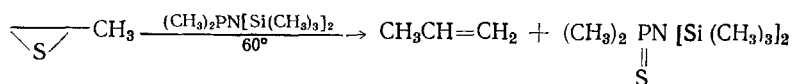
Производные 2-фенил-1,3-дитиана при действии сулемы отщепляют фрагмент C_6H_5CH и превращаются в меркаптиды 2-замещенных пропан-1,3-дитиолов [36].



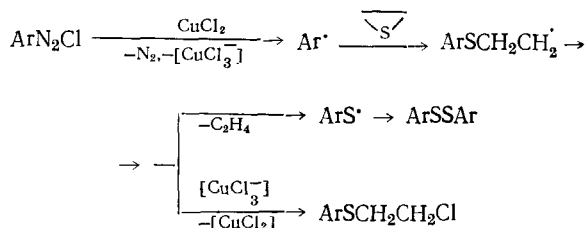
2,4,6-Трихлор-1,3,5-тритиан при действии хлора расщепляется, давая $CHCl_2-S-CHCl_2$ и $CHCl_2SCl$ [70].

3. Радикальные реакции

Эписульфиды быстро десульфурются при нагревании с N,N-бис(триметилсилил)аминодиметилфосфином, превращаясь с количественным выходом в соответствующие алкены и фосфинсульфид [71]. Здесь, возможно, имеет место гомолитическое раскрытие гетеросвязи [2]:

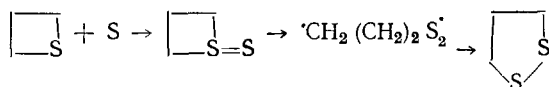


Гомолитическое расщепление тирана происходит при действии арил-дiazоний-хлоридов в присутствии $CuCl_2$ [72]:



При реакции тирана с *n*-толуолдiazонийхлоридом получен [72] β-хлор-этил-*n*-толилсульфид с выходом 50% на взятый *n*-толуидин.

Фотолизом газообразной COS получают метастабильную серу. В этих условиях с тиетаном получаются в качестве главных продуктов 1,2-дитиолан и этилен в сравнимых количествах [73]. Предполагаемый механизм образования 1,2-дитиолана:

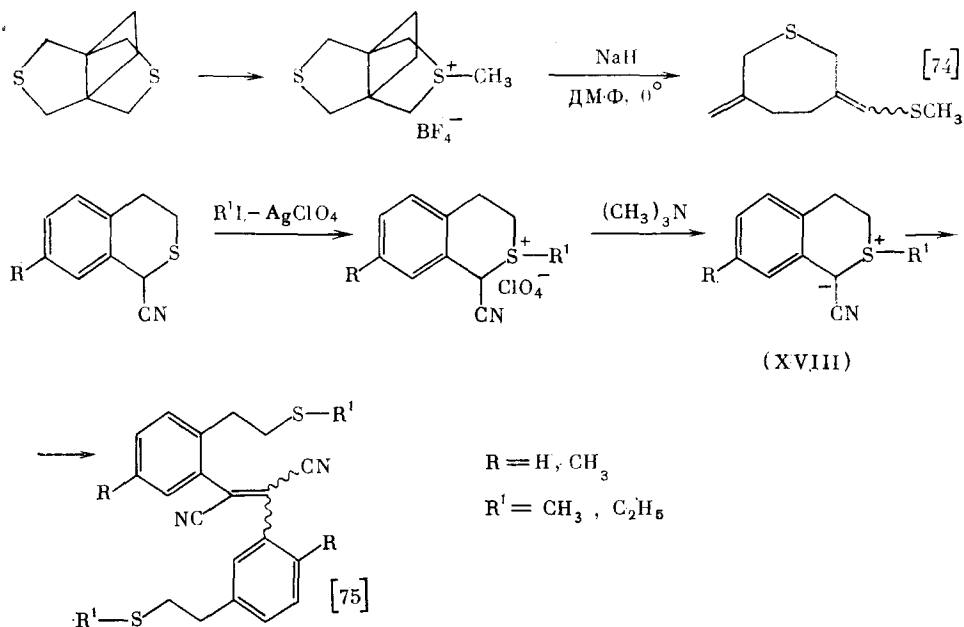


V. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ЧИСЛА ЧЛЕНОВ В ЦИКЛЕ

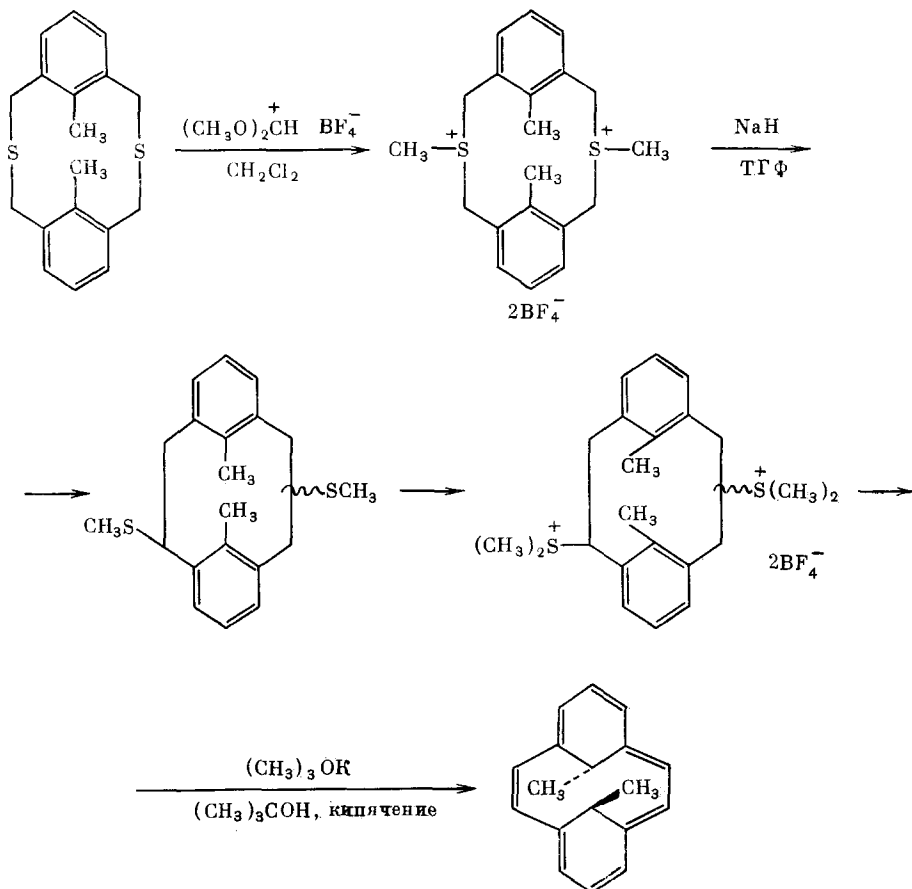
В последние годы большое распространение получили работы по сигматропным перегруппировкам сульфидов, особенно — полуароматических². Такие перегруппировки часто приводят к изменению числа членов в цикле или к раскрытию кольца [74, 75], например, см. схему 1. Перегруппировка Стивенса, это превращения сульфониевых илидов — циклический сульфид сначала переводят в сульфониевую соль, а затем действуют сильным основанием, при этом образуется ациклическая сульфидная связь.

² «Полуароматические сульфиды» — это такие полициклические сульфиды, где с атомом серы соседствует по меньшей мере один атом углерода, имеющий только σ-связи.

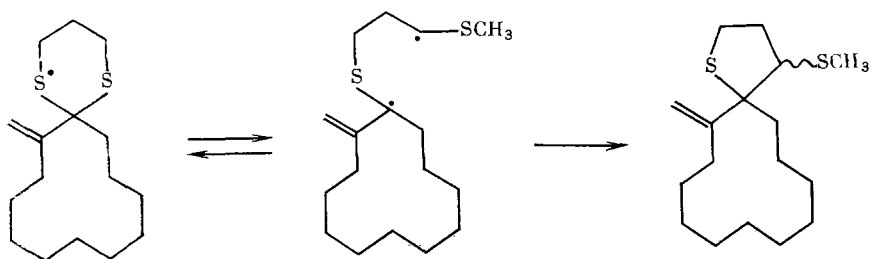
Схема 1



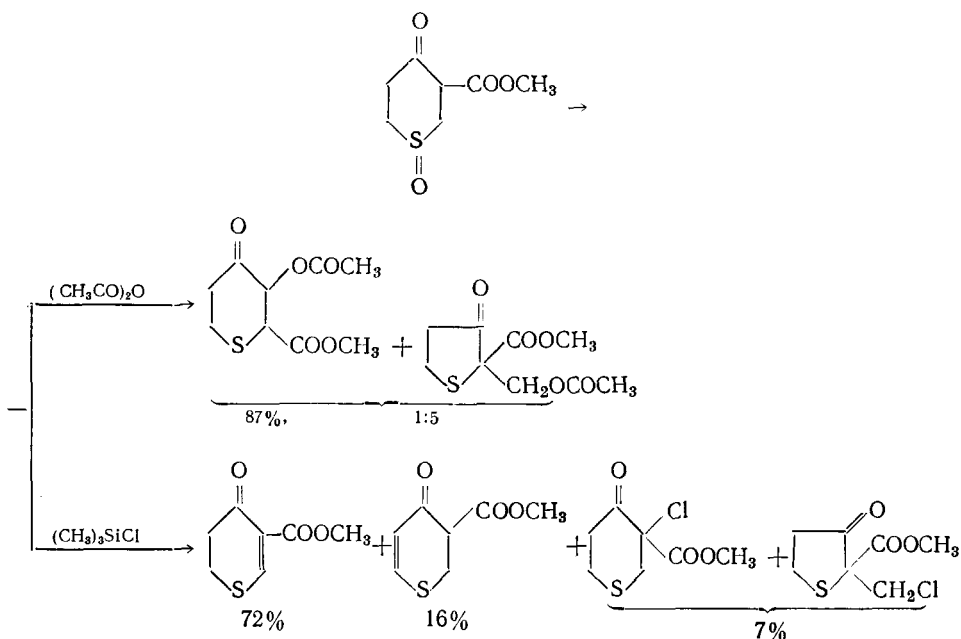
Перегруппировку Стивенса часто применяют при синтезе циклофанов; с ее помощью заменяют (в несколько приемов) циклическую сульфидную связь на двойную связь C=C [76–78]. Для получения сульфониновой соли удобный метилирующий агент — диметоксикарбонийфторборат [76]



Перегруппировка Стивенса може также привести к сужению гетероцикла [79]:

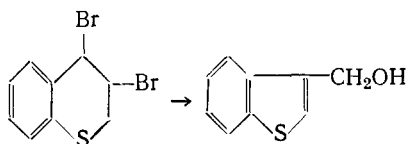


Сужение кольца циклических сульфидов может происходить в условиях разнообразных превращений. Так, сужение шестичленного кольца наблюдается при действии электронного удара в условиях масс-спектрометрии [80] и при перегруппировке Пуммерера — как в стандартных условиях (при действии уксусного ангидрида на сульфоксид), так и при взаимодействии с триметилхлорсиланом [81]:



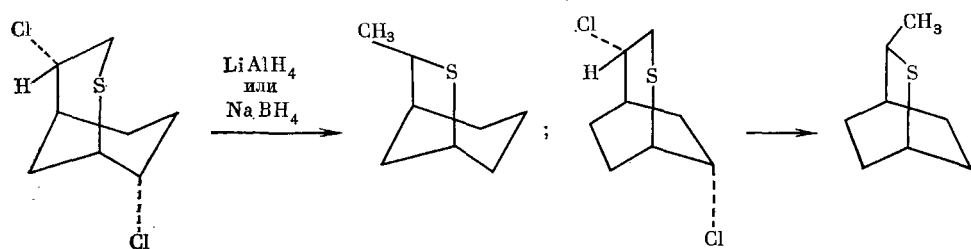
Изомеризация тиана в 2-метилтиолан имеет место в интервале температур 250—350° на кислотных катализаторах, наиболее селективна Al_2O_3 [82]. Тиан и тиациклогептан над углем, обработанным азотной кислотой, при 400—500° сначала изомеризуются в соответственно 2-метил- и 2-этилтиолан, которые далее дегидрируются (по ионному механизму) с образованием (преимущественно) тиофенов [83].

При гидролизе бромзамещенных тиахроманов и дигидронафтоотиопиранов в водном ацетоне с добавкой едкого кали образуются соответственно бензо- и нафтоотиофены [84], например:

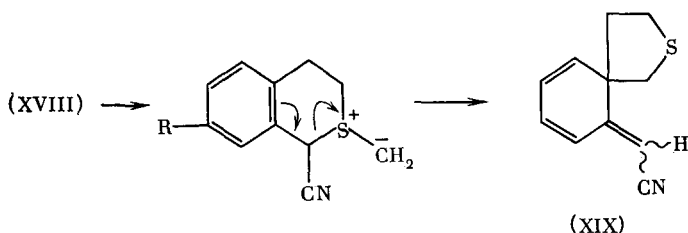


Восстановительное дехлорирование аддуктов 4-винилциклогексена с двухлористой серой (дихлортиабициклоалканов) сопровождается скелетными перегруппировками — перераспределением числа углеродных

атомов между циклами или сужением гетероцикла [85]:



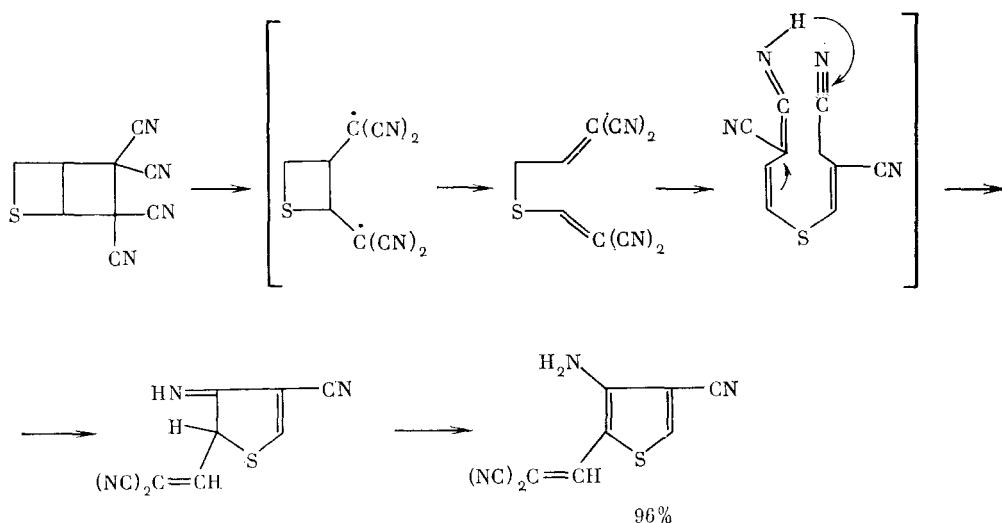
Илиды (XVIII); $R' = \text{CH}_3$ в протонных растворителях (спирт, метанол) изомеризуются с сужением кольца и образованием спирсоединения (XIX) [75] — сначала происходит изомеризация в метилид, который затем претерпевает (несмотря на нарушение ароматичности) [2,3]-сигматропную перегруппировку:



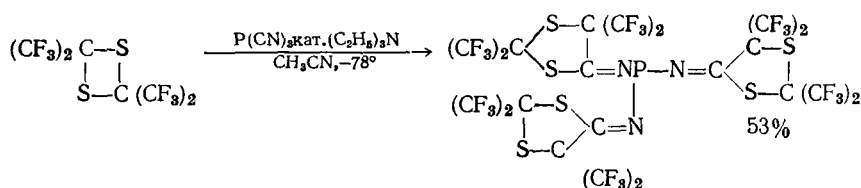
Расширение кольца тирана наблюдается в реакциях эпитиогалогенгидринов с нуклеофилами [2]. При этом происходит тиран-тиетановая перегруппировка. Механизм ее включает катионотропные превращения:



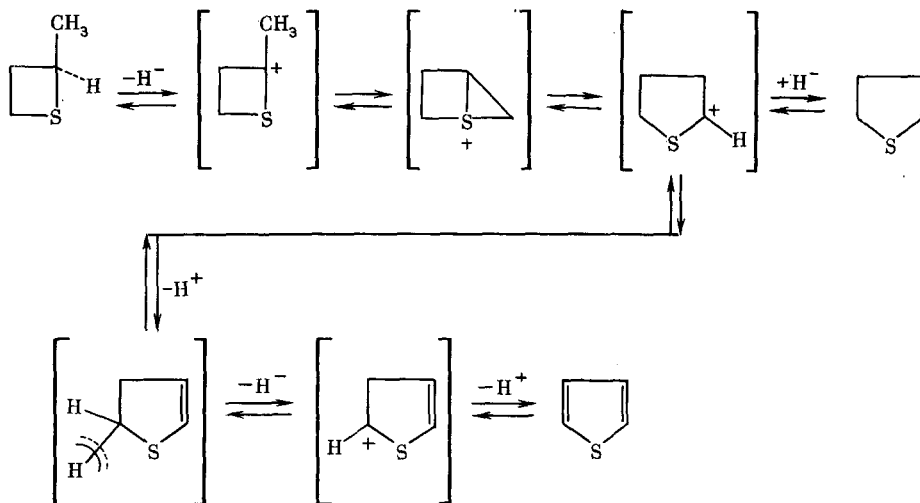
При кипячении раствора 5,5,6,6-тетрациан-2-тиабисцикло[2.2.0]гексана в бензоле происходит перегруппировка с расширением тиетанового кольца и образованием 3-амино-4-циан-2-(2,2-дицианвинил)тиофена [86]. Предполагают радикальный механизм, включающий раскрытие обоих колец с последующим замыканием ациклического интермедиата в иминодигидротиофен и таутомеризацию последнего [86]:



При взаимодействии 2,2,4-тетраakis(трифторметил)-1,3-дитиетана с $P(CN)_3$ или $As(CN)_3$ последние реагируют в изонитрильной форме, происходит «внедрение» атома углерода в дитиетановые кольца и образуются производные 1,3-дитиолана [87]:



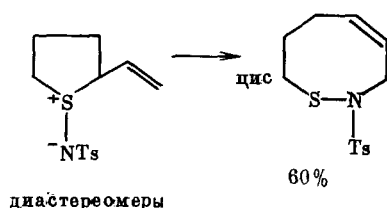
2-Метилтиетан изомеризуется в тиолан при действии акцепторов гидрид-иона — трифенилметилборфторида, хлоранила или трифенилхлорметана в присутствии $SnCl_4$ [88], при этом образуется также тиофен



Из винилтиолана получают производные тиациклооктена. Реакция протекает по типу [2,3]-сигматропного сдвига через стадию образования илидов [89], см. схему 2.

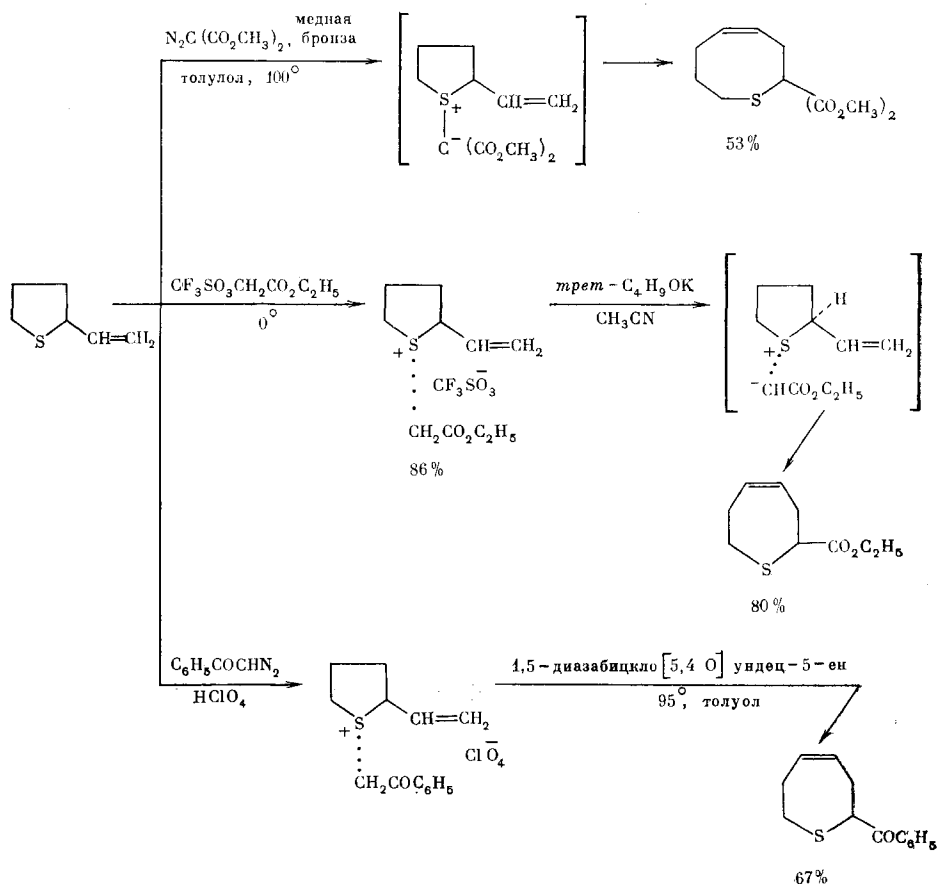
Аналогичное [2,3]-сигматропное расширение кольца изучено для солей различных 2-винилтиацклоалканов [79, 90–93]. Отмечено, что в случае гексафторфосфатов 1,2-диметил-2-винилзамещенных тиолания и тиания реакция (при действии *трет*-бутилата калия) стереоселективна, но не стереоспецифична [90], см. схему 3.

Со стереоизомером (XXI) при -78° реакция не идет. Стереохимия расширения кольца при [3,2]-сигматропных перегруппировках сульфоний-илидов может зависеть от способа образования илидов и от исходной сульфониевой соли [91]. При нагревании в ксилоле *N-n*-толуолсульфонилимидов 2-винилтиолана и 2-винилтиана расширение кольца идет также за счет внедрения атома азота [92]

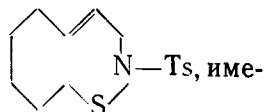


Предполагают [91], что сначала происходит пирамидальная инверсия в *цис*-диастереомер, который затем перегруппировывается. 2-Винилтиациклогептан при обработке хлорамином-Т в метаноле при комнатной

Схема 2

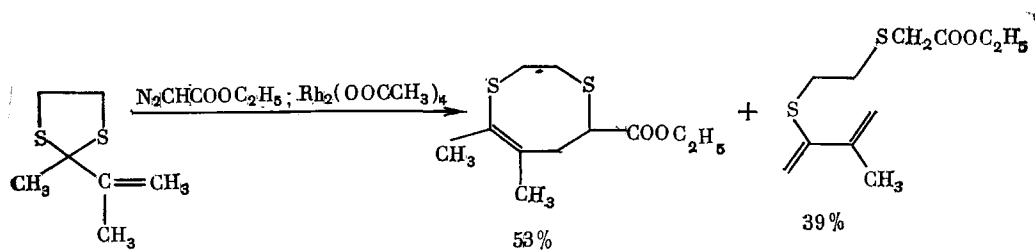


температуре сразу же дает продукт перегруппировки



ющий *транс*-конфигурацию [92].

Перегруппировку 2-винил-1,3-дитиоланов и -1,3-дитианов проводили при действии диазоуксусного эфира и тетраацетата родия — катализатора образования илидов [93], или сульфата меди [79], например:



В случае 2-фенил-1,3-дитианов в тех же условиях имеет место [1,2]-сигматропная перегруппировка [93]:

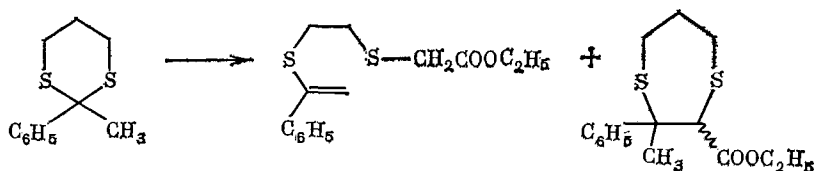
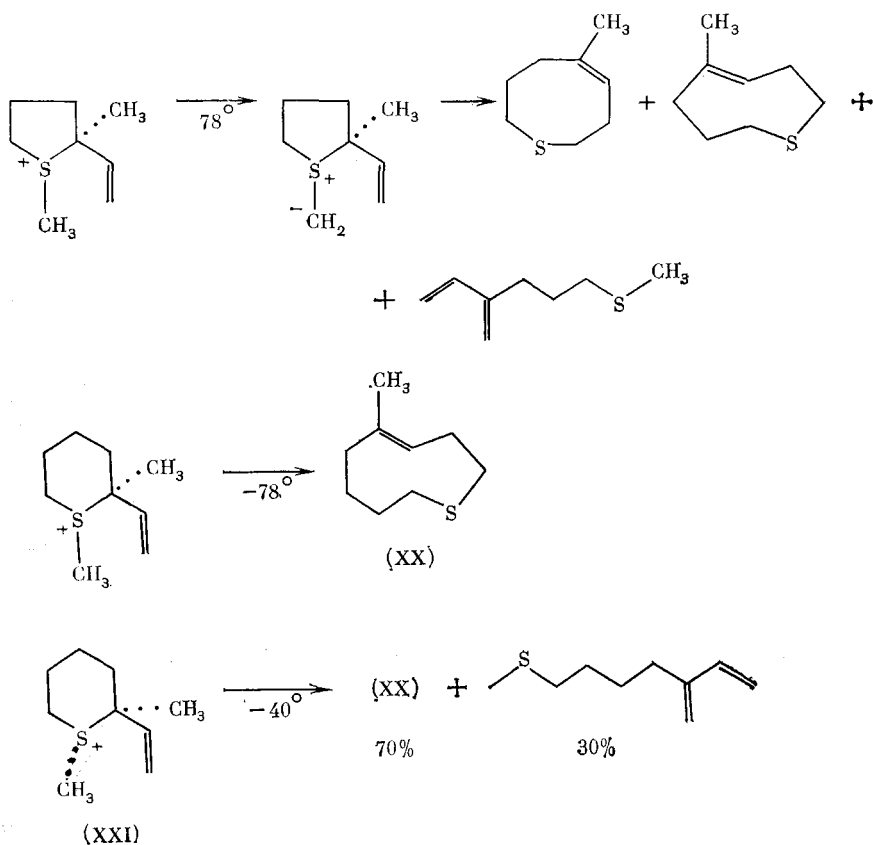
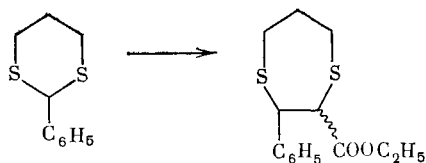


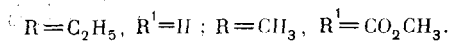
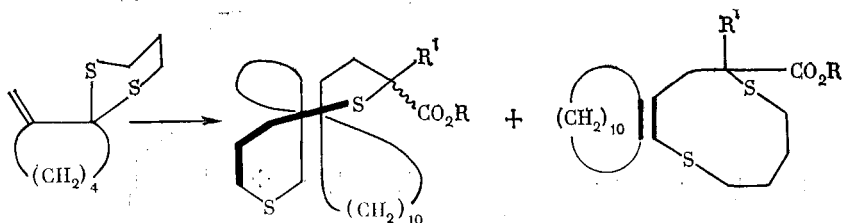
Схема 3



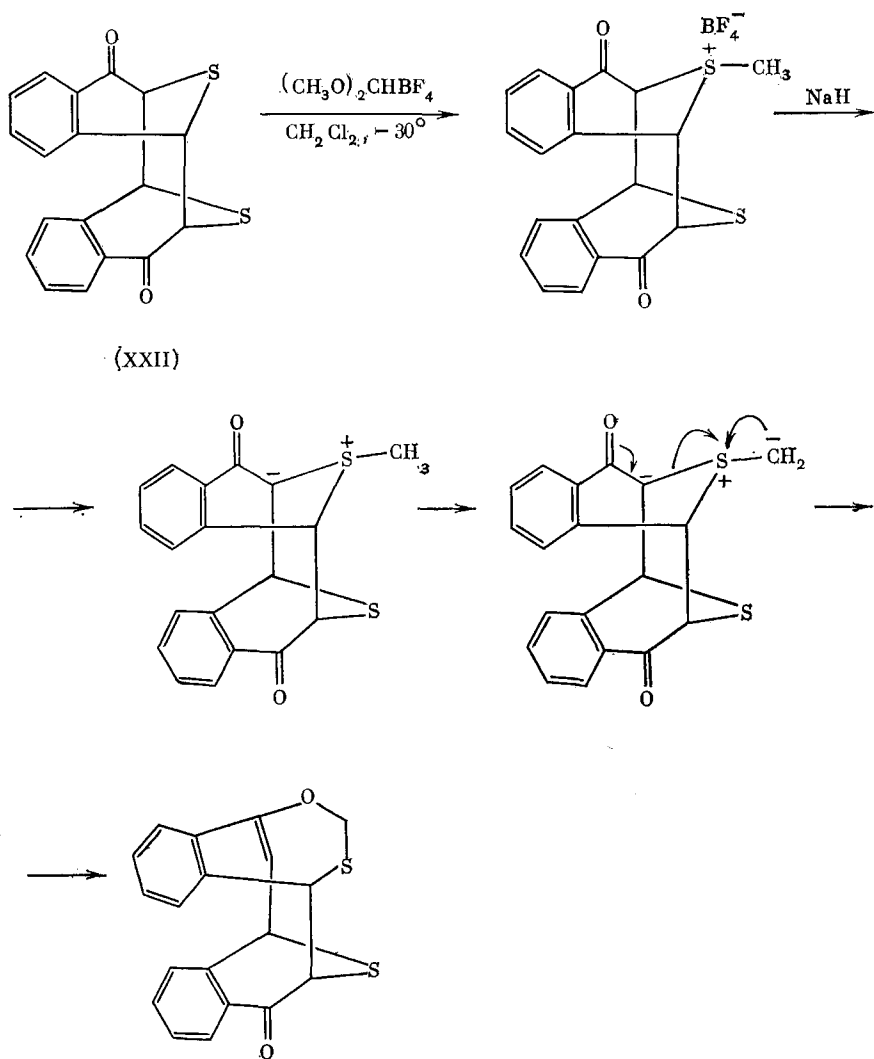
Диастереомерное отношение для продукта внедрения составляет 15, преобладает изомер, где фенил- и карбоксигруппа находятся в *транс*-положении.



Применив этилдиазоуксусный эфир или диазомалонат, через [2,3]-сигматропную перегруппировку синтезировали «битвинаны» [79]:

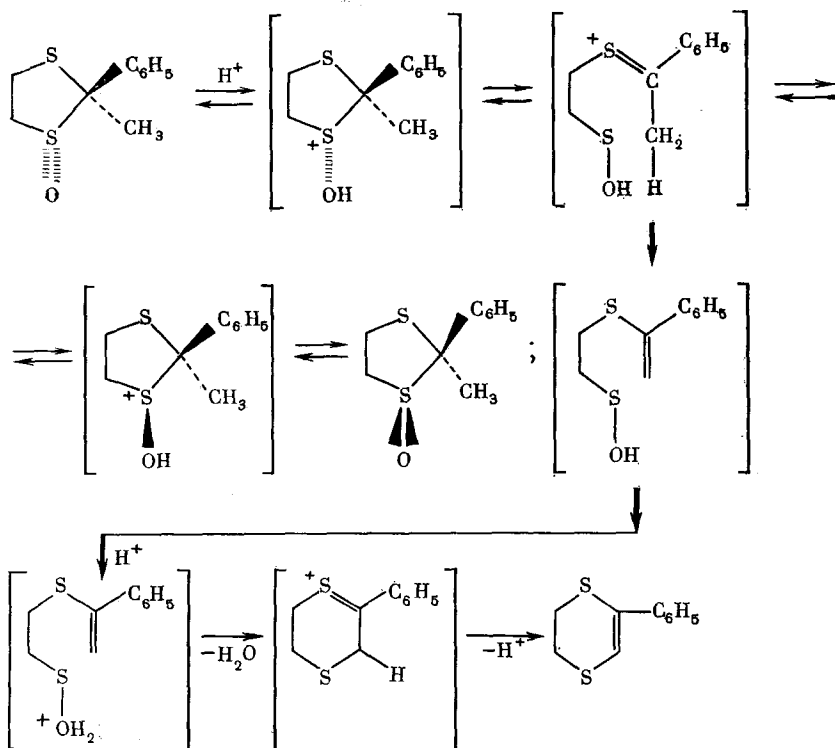


При [2,3]-сигматропной перегруппировке «полуароматического» бис-сульфида (XXII) расширение кольца произошло в результате вхождения атома кислорода [94]:

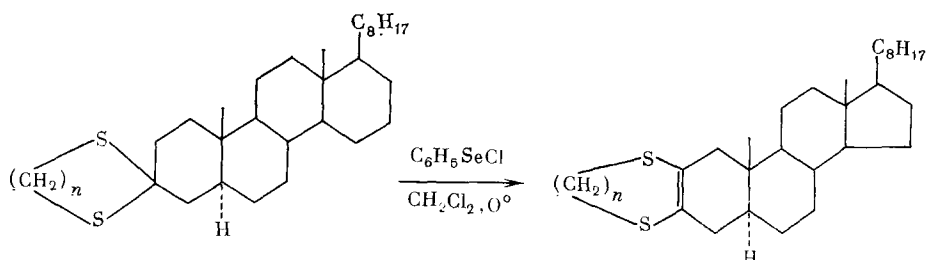


2,5-Ди(хлорметил)тиолан при нагревании необратимо изомеризуется в 2-хорметил-5-хлортиан, аналогичная изомеризация наблюдается при нагревании водно-ацетонового раствора 2,5-ди(гидроксиметил)тиолана, а также при окислении 2,5-ди(хлорметил)тиолана гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии MoCl_5 [31].

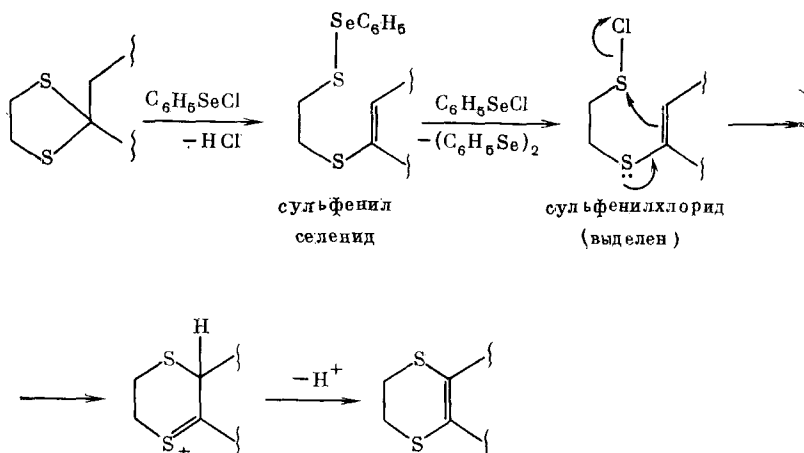
Как *цис*-, так и *транс*-2-метил-2-фенил-1,3-дителианмонооксиды при действии уксусного ангидрида или *n*-толуолсульфокислоты с количественным выходом превращаются в 2-фенил-1,4-дитиациклогексен [95]. Реакция расширения кольца нестереоспецифична. При начальном протонировании *n*-толуолсульфокислотой или при ацилировании уксусным ангидридом образуются промежуточные сульфониевые ионы, затем рвется связь $\text{C}-\text{S}$ сульфоксида и образуется карбосуфониевый интермедиат, который теряет протон; последующее замыкание кольца катализируется кислотой:



Расширение кольца 1,3-дителианов и 1,3-дителианов происходит при действии фенилселенилхлорида [96]. Эту реакцию применили для синтеза стероидальных дигидро-1,4-дителинов и дигидро-1,4-дителипинов:

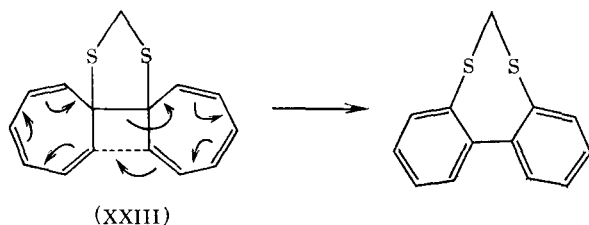


Реакция протекает с участием катионного интермедиата:

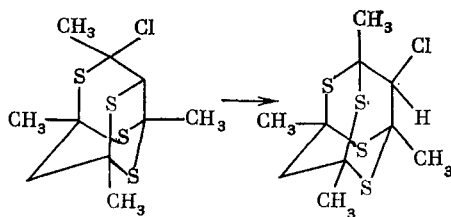


Диспиродителилан (XXIII) медленно перегруппировывается при комнатной температуре [97]; при этом в разрешенном орбитальной симметрией

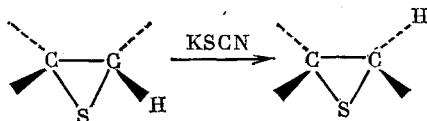
[7,7]-сигматропном сдвиге участвуют 14 электронов:



При действии HCl в эфире и при хранении происходит скелетная изомеризация производного тетратиагомоадамантиана (соединения (XXIV)) с расширением одного из циклов, сужением другого и образованием производного тетратиаадамантиана [32]:



Изомеризация без изменения скелета — эписульфидов происходит при действии тиоцианата калия в водном растворе при нагревании [98, 99]:



Выходы такой стереоизомеризации для $5\alpha,6\alpha$ -эпителипрегнанолон — 10—30% [98].

В этих условиях наблюдаются взаимопревращения *цис*- и *транс*-изомеров 3-гидрокси-1,2-эпителициклогексанол; аналогично изомеризуется 3-ацетокси-1,2-эпителициклогексанол [99].

Пяти- и шестичленные циклические сульфониевые соли с метильным заместителем в кольце претерпевают при нагревании рацемизацию, или, в частном случае — эписульфидизацию, которая, по-видимому, протекает путем пирамидальной инверсии у атома серы [100]. 2- α -Фенил-*цис*-1-тиадекалин-1,1-диоксид при действии бутиллития в тетрагидрофуране изомеризуется в 2- β -фенил-*транс*-1-тиадекалин-1,1-диоксид [101]. Инверсия конфигурации при металлизации затрагивает атомы C(2) и C(9). При дейтеробоме в исходном 2- α -фенил-*цис*-сульфоне происходит инверсия конфигурации у C(2) и образуется 2-D-2 β -фенил-*цис*-1-тиадекалин-1,1-диоксид [101].

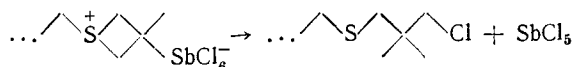
2-Метилтиаиндан над $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ претерпевает изомеризацию в 3-метилтиаиндан на 20%; процесс, возможно, протекает с участием карбкатиона [102].

VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

В шестидесятые и, особенно, в семидесятые годы, полимеризация тиранов и тиетанов стала предметом многочисленных исследований (см. обзоры [2, 103, 104]). Ряд полимеров и сополимеров тиранов и тиетанов предложен для практического использования (см., например, патентную литературу в [2]).

Для осуществления полимеризации тиоланов и тианов последние сначала переводят в сульфониевые соли (см. ниже).

При иницировании с помощью $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ обрыв цепи облегчается тем, что растущая цепь реагирует с противоионом, образуя алкилхлорид [115]:

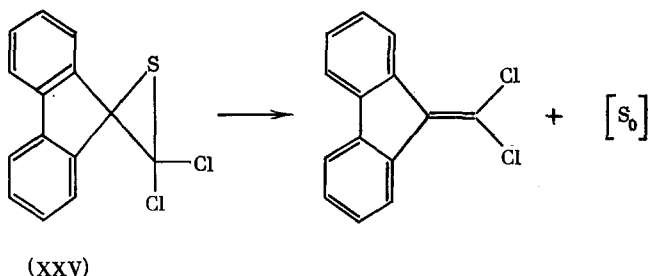


2-(N-Карбазолил)тиран при действии соляной, серной и фосфорной кислот превращается в олигомеры; при взаимодействии с адипиновой, себадиновой или фталевой кислотами образуются олигоэфиры, перспективные в качестве пленкообразующих для бессеребряной записи информации [117].

VII. ТЕРМОЛИЗ И ФРАГМЕНТАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

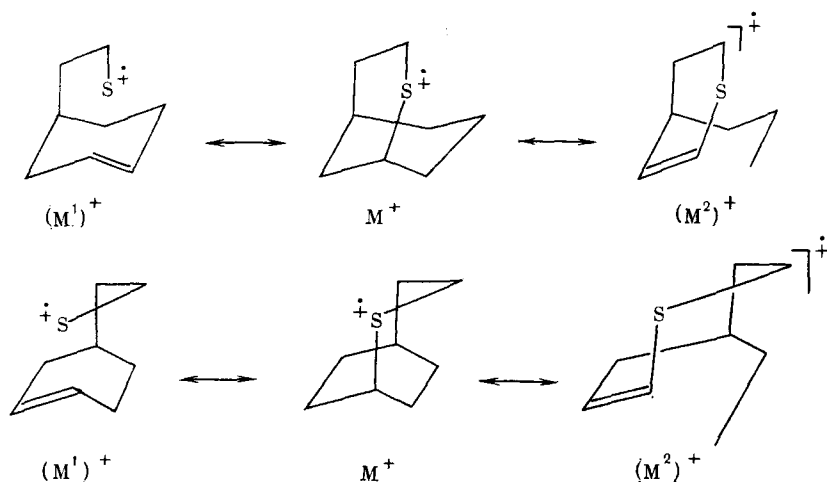
Глубокое изменение углеродного скелета тиациклоалканов может происходить при их термоллизе, а также в условиях масс-спектрометрии (фрагментация при действии электронного удара; не исключено также влияние нагрева образца).

Тиран при пиролизе превращается в винилтиол и тиофен [118]. При термоллизе спиротирана (XXV) образуется олефин в результате сложной (пока до конца невыясненной) цепи превращений — порядок реакции отличается от первого [119].

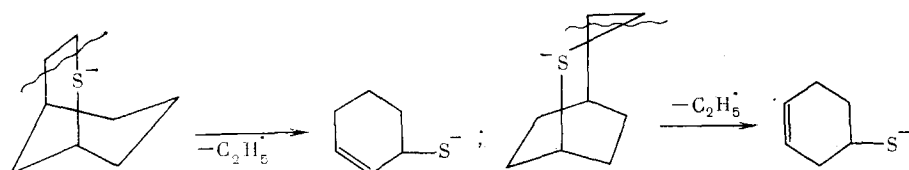


Масс-спектрометрическое исследование алкилзамещенных тиоланов и тианов показало [120], что устойчивость молекулярных ионов β -алкилтиоланов выше, чем у их α -изомеров, причем основным процессом распада α -алкилтиоланов является выброс из молекулярного иона алкильного радикала целиком. В случае β -алкилтиоланов основным направлением распада является элиминирование лишь части алкильного заместителя с сохранением одной группы CH_2 в составе заряженного тиоланиевого фрагмента. В α - и β -тианах алкильный заместитель элиминируется преимущественно целиком, а γ -алкилтианы ведут себя подобно β -алкилтиоланам. То же наблюдается в случае 2-метил-4-алкилтианов [121], для которых, кроме того, CH_3 -группа легче отщепляется у *транс*-изомеров, т. е. они имеют меньшую стабильность по отношению к действию электронного удара, нежели *цис*-изомеры. У *цис*- и *транс*-изомеров 2(4'-алкоксикарбонилбутил)-3-гидрокси-4-уреидотиоланов отщепление заместителей в положениях 3 и 4 под действием электронного удара также происходит с различной легкостью, что дает возможность идентификации пространственной структуры [122].

Сочетание масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов использовано для установления структуры мостиковых тиабициклооктанов и тиабициклононанов, в том числе метилзамещенных [123]. Особенности фрагментации положительных ионов позволили установить число членов углеродного мостика. Для объяснения особенностей распада предположили, что положительные ионы M^+ существуют в переконном состоянии $(M^1)^+$, $(M^2)^+$:



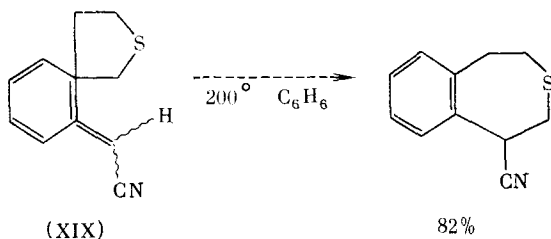
При распаде молекулярных отрицательных ионов происходит разрыв связей C—C (в месте сочленения) и C—S с локализацией отрицательного заряда на атоме серы:



Особенность распада отрицательных ионов позволила однозначно судить о наличии заместителей у α -углерода (относительно атома серы).

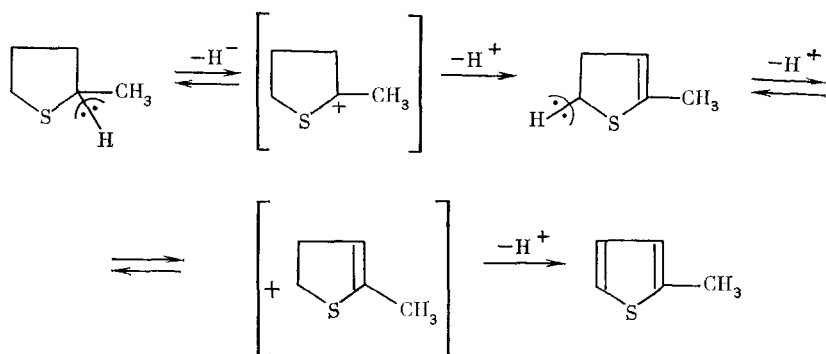
Фрагментация 1,3-дителиолана при электронном ударе рассмотрена в [124], на основании потенциалов появления иона $[C_2H_5S]^+$ получено значение теплоты образования свободного радикала CHS^\cdot , равное 63 ккал/моль.

При нагревании спира (XIX) в бензоле (в запаянной трубке) происходит термическая изомеризация с образованием семичленного цикла [75]:

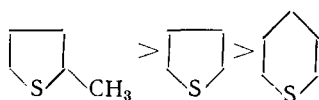


VIII. ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Тиолан, 2-метилтиолан и 2-метилтиаиндан на кислотных катализаторах — $ZnCl_2/Al_2O_3$ и алюмосиликате дегидрируются в соответствующие тиофеновые соединения [82, 125]; процесс протекает на апротонных центрах катализатора и включает стадии отрыва гидрид-ионов и образования катионных интермедиатов:

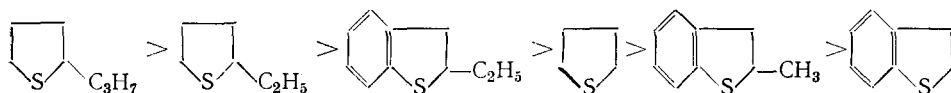


2-Метилтиолан дегидрируется легче незамещенного, что связано с большей гидридной подвижностью атома водорода. Она убывает в ряду [126]:



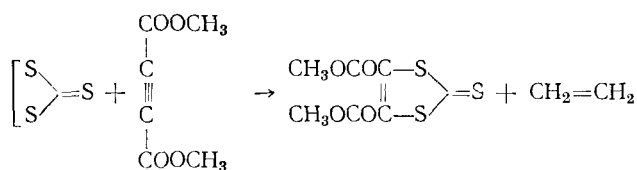
Используя циклические сульфиды как доноры гидрид-иона в реакции ионного восстановления карбкатионов можно получить продукты их дегидрирования: из тиана — 2-метилтиофен (реакция сопровождается изомеризацией) [127], а из 2-метилтиаиндана — 2-метилтиаинден, выход (по ГЖХ) 87% [128].

Константы скорости дегидрирования циклических сульфидов в присутствии активированных углей при 400° [129] убывают в ряду:

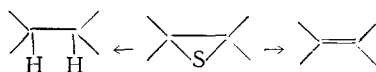


Уместно отметить, что, по спектрам ЭПР свободных радикалов, образующихся в результате отщепления водорода, протоны, находящиеся в α -положении к атому серы в тиолане, тиане и 4-трет-бутиане не эквивалентны [130].

Ненасыщенный гетероцикл может получаться из насыщенного не только при дегидрировании, но и при обменной реакции [131]:



Гидродесульфурование тиранов приводит к алканам; иногда реакция останавливается на образовании олефинов:



Различные методы гидродесульфурования изучались [132] на алкилтиранах: додецилтиране, 2-метил-2-нонилтиране, 2,3-диоктилтиране и 2,2-диметил-3-децилтиране. Под действием скелетного никеля или лития с этиламидом при низкой температуре монозамещенные и 2,3-дизамещенные тираны дают алканы. Десульфурование три- и тетразамещенных тиранов останавливается на образовании алкенов. При действии цинка в уксусной кислоте или трибутилового гидрида образуются только олефины, причем реакция региоселективна, но не полностью стереоселективна. Восстановление действием P_2I_4 в ДМФ высо-

При действии металлического молибдена на циклические сульфиды степень десульфуривирования уменьшается с понижением напряжения кольца [133]. В случае тирана и 2-метилтирана получены соответствующие алкены с выходами 132 и 119%, считая на испаренный молибден.


$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \diagdown \\
 \quad \quad \text{S} \\
 \quad \quad | \\
 \quad \quad \text{C}^- \\
 \quad \quad / \\
 \text{CH}_3 \quad \diagup
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{CS}}
 \begin{array}{ccc}
 \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \\
 | & & | \\
 \text{C} = \text{C} & + & \text{C} = \text{C} \\
 | & & | \\
 \text{H} & & \text{H}
 \end{array}
 \begin{array}{cc}
 87\% & 13\%
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \square \\
 | \\
 \text{S}
 \end{array}
 + \text{C}_1 \xrightarrow{-\text{CS}} \text{C}_2\text{H}_4 + \begin{array}{c} \square \end{array}$$

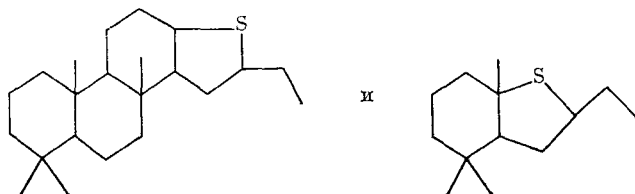
91% 9%

$$\begin{array}{c}
 \square \\
 | \\
 \text{S}
 \end{array}
 + \text{C}_1 \xrightarrow{-\text{CS}} \left[\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \\ \uparrow \quad \uparrow \end{array} \right] \rightarrow \begin{array}{cccccc} \text{C}_2\text{H}_4 & + & \text{C}_3\text{H}_6 & + & \text{C}_5\text{H}_8 & + & \text{C}_5\text{H}_{10} & + & \text{C}_5\text{H}_{12} & + & \begin{array}{c} \square \end{array} \\ 50\% & & 9\% & & & & & & & & 6\% \end{array}$$
$$\text{Cyclo-S} + \text{H} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right] \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{S}}\text{H}$$
$$\text{Cyclopentadiene} + \text{H} \rightarrow \left[\text{Cyclopentadienyl} \cdots \text{H} \right] \rightarrow \dot{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{SH}$$
$$\text{C}_4\text{H}_6\text{S} + \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6, \text{Ar}]{60^\circ} \text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 + \text{S}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9 +$$

$$+ \text{C}_4\text{H}_8 \text{ (смесь)} + \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} + \text{C}_4\text{H}_{10}$$

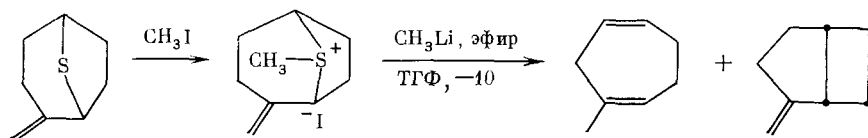
$$\begin{matrix} 70\% & & 14\% & & 14\% \end{matrix}$$

Гидродесульфуривание полиметилтиолоанов и полиметилтианов на промышленном платиновом катализаторе АП-56 при 350° протекает без разрушения углеродного скелета и может быть использовано для исследования нефтяных сульфидов, находящихся в бензиновых фракциях [137]. Несмотря на то, что гидродесульфуривание над никелем Ренея может вызывать перегруппировки и реакции конденсации [1], эту реакцию использовали для установления строения при синтезе тиабиклоалканов [138]. С ее помощью было также установлено строение найденных в битумах Атабаски (виргинское нефтяное месторождение, США) бициклических и тетрациклических терпеноидных сульфидов [139] типа



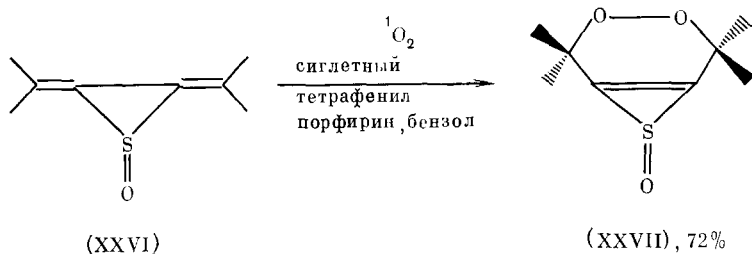
При синтезе грамицидина десульфуризация 1,3-дитианов происходит при действии двуокиси свинца и трехфтористого бора в метаноле [37] (см. выше).

Отщепление серы происходит при действии метиллития на метилсульфониевые соли, например, на 2-метилен-8-тиабикло[3.2.1]октан [140]; для удаления атома серы необходимо, чтобы по крайней мере один из атомов углерода в сочленении был бензильным или аллильным:

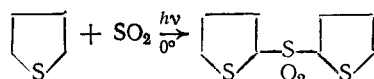


IX. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СУЛЬФИДОВ

Работ по фотохимическим реакциям насыщенных циклических сульфидов немного. Фотоокисление тиранорадиаленсульфоксида (XXVI) приводит к тииренсульфоксиду (XXVII), сочлененному с *эндо*-перекисным кольцом [141]:



Тиолан присоединяет сернистый ангидрид при облучении УФ-светом [142]:



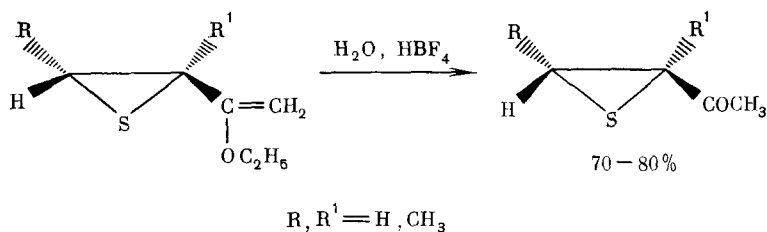
Метиленирование тиепанов, тиолоанов и тианов с помощью диазометана при УФ-облучении приводит к алкилтиациклоалканам [143]; реакция была использована для идентификации циклических сульфидов путем ГЖХ.

При разложении полициклических «полуароматических» сульфидов под действием света образуются циклофаны [144].

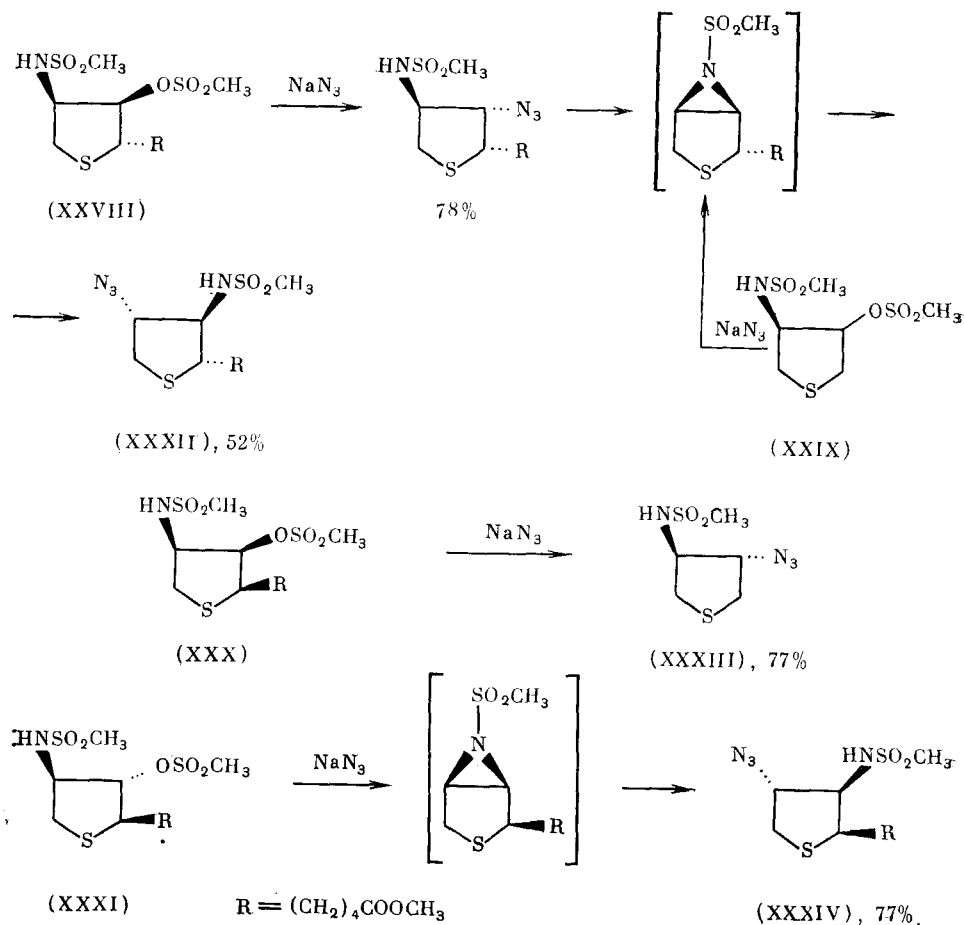
Х. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

В реакциях функционализации особый интерес представляет стереохимический аспект исследования.

При кислотном гидролизе этоксивинилтиранов в ацетилтираны конфигурация сохраняется [145]:

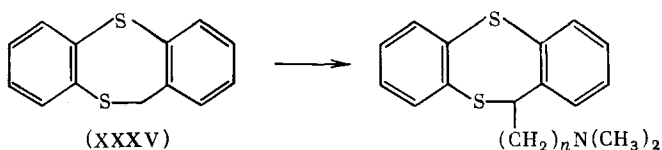


Реакция четырех стереоизомеров 2,3,4-замещенных тиолонов (XXVIII) — (XXXI) с азидом натрия [146] приводит к образованию только *транс*-3,4-замещенных (XXXII) — (XXXIV). Следовательно, реакция *цис*-3,4-замещенных тиолонов протекает с обращением конфигурации при С(3), а реакция *транс*-3,4-замещенных идет необычно — без изменения конфигурации. Предполагают [146] промежуточное образование азиридинового цикла, в случае (XXVIII), (XXIX) и (XXXI) реакция сопровождается миграцией заместителя из положения 3 в положение 4:



Реакция 11-Н-дibenzo[b, e]1,4-дитиопина (XXXV) с достаточно сильными основаниями приводит к отщеплению протона в положении 11 и образованию соответственно карбаниона или металлорганического соединения [147]. Реакция полученного таким путем литийорганического

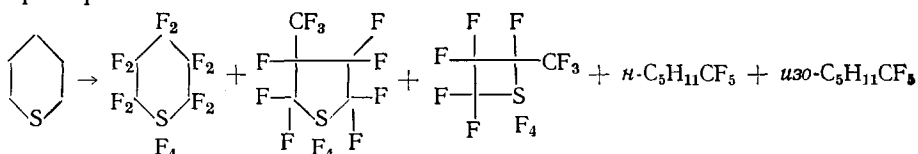
соединения с 2-диметиламиноэтилхлоридом или с 2-диметиламинопропилхлоридом дает соединения (XXXVI) или (XXXVII) (выделены в виде кислых оксалатов), обладающие антирезерпиновой активностью:



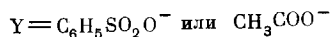
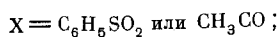
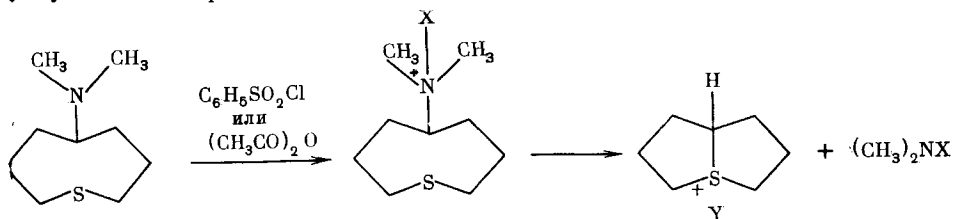
Цианэтилирование метилтианонов-4 протекает различно, в зависимости от положения заместителя [148]. 2-Метилтианон-4 дает только 2-метил-5(2-цианоэтил)тианон-4; 2,2-диметилтианон-4 — только 2,2-диметил-5,5-ди(2-цианоэтил)тианон-4, а 3-метилтианон-4 — как 3-метил-3(2-цианоэтил)тианон-4, так и 3-метил-3,5-ди(2-цианоэтил)тианон-4. Авторы [148] объясняют это различным влиянием заместителя на конформацию промежуточно образующихся карбанионов.

Тиолан, тиан и тиепан при действии N-хлорсукцинимиды в бензоле (при 20—25°) образуют соответствующие α-хлортиацклоалканы [149].

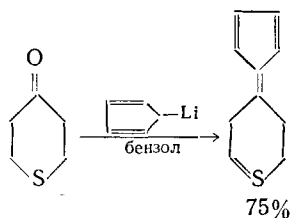
При электрохимическом фторировании тиолана, 2-метилтиолана и тиана в безводной HF при 5—6° [150] происходит полное фторирование, например:



Своеобразная реакция «дефункционализации» — при взаимодействии 5-(диметиламино)-1-тиацклооктана с бензолсульфохлоридом [151] приводит к бензолсульфонату 1-тиониабикцикло [3.3.0] октана (соединения такого типа называются солями Истмена) и N,N-диметилбензолсульфонамиду с выходами, близкими к количественным. Аналогично действует уксусный ангидрид:

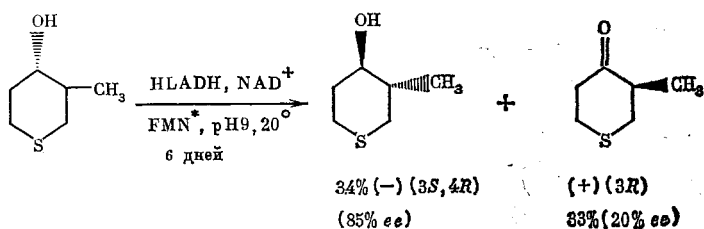
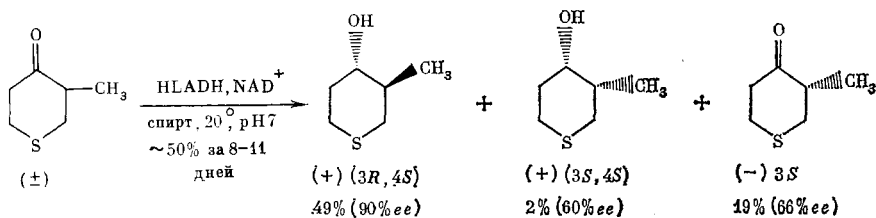


В синтетических целях используют реакции кетогруппы тиациклоалканов; например [152], Li-циклопентадиен реагирует с тианом-4:



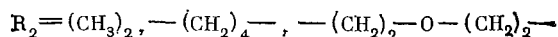
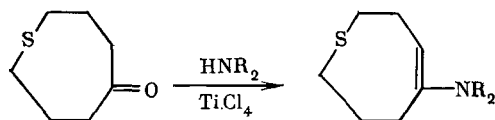
Восстановление кетогруппы в тианонах-4 с использованием фермента — алкогольдегидрогеназы из печени лошади (HLADH), в присутствии кофермента — производного никотинамида (NAD⁺) идет с высокой стерео- и

энантиомерной селективностью [153]. Перспективно также, в целях получения непрореагировавших энантиомеров, окисление *транс*-тианолов-4 с участием HLADH (*цис*-изомеры окисляются слишком медленно) [153]:

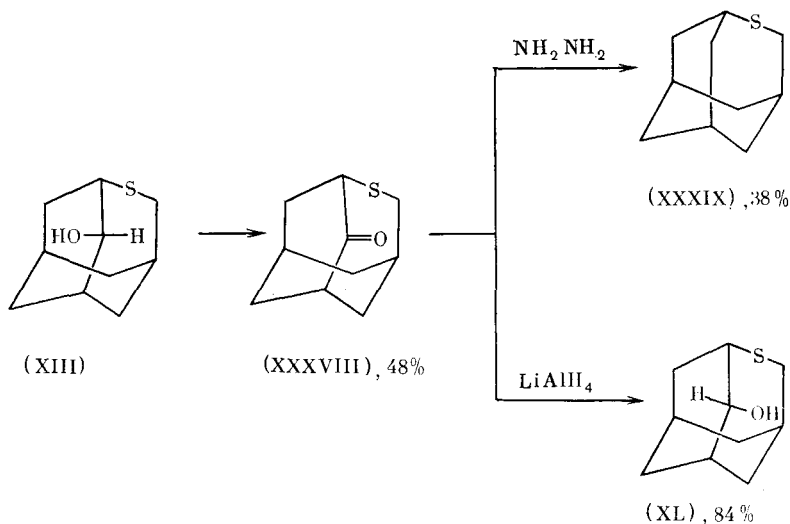


* FMN — флавиномоноклеотид (рециклирующий агент)

Тиоканон-5 с вторичными аминами дает енамины — производные тетрагидротиоцина [154]:

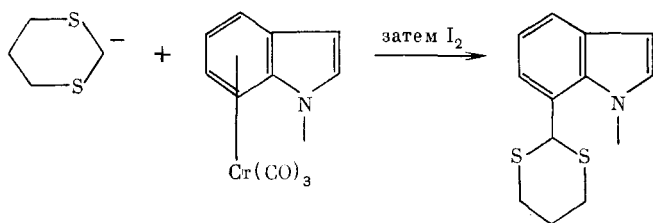


Восстановление 2-метил-1-тиадекалонов и 2-метил-1-тиагидринданонов гидразингидратом приводит к смесям стереоизомерных 2-метил-1-тиадекалинов или 2-метил-1-тиагидринданов; стереоизомеры разделяют хроматографически [155]. Этим же способом восстанавливают [39] до 4-тиагомоадамантиана (XXXIX) 4-тиагомоадамантиан-2-он (XXXVIII) (получен окислением соединения (XIII)); восстановление (XXXVIII) с помощью алюмогидрида лития приводит к стереоизомеру 2-гидрокси-4-тиагомоадамантиана (XL):



Действием тионилхлорида на (XIII) получают [39] соответствующий хлорид с выходом 98%, его восстанавливают алюмогидридом лития до (XXXIX) с выходом 82%.

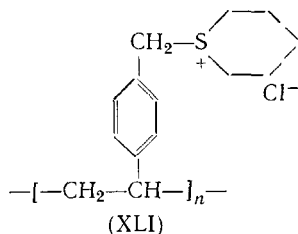
Нуклеофильная атака 2-литий-1,3-дитиана направляется в положение 7 π -индолхромтрикарбонила и образуется с высоким выходом 7-замещенный индол [156]; π -комплексы хрома разлагают иодом:



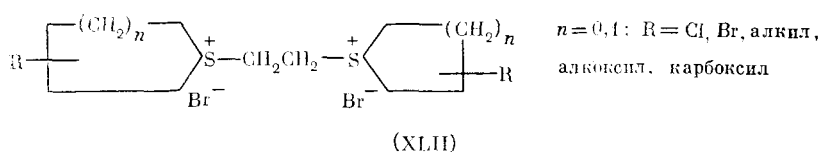
XI. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Важное значение имеет функционализация циклических сульфидов путем превращения их в сульфониевые соединения. Они весьма перспективны в отношении практического использования, а также открывают пути синтеза разнообразных полифункциональных соединений, особенно на основе тиониацклоалканов.

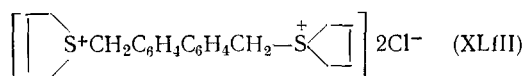
Галогениды хлорбензилтиоания и хлорбензилтиания образуются при взаимодействии циклических сульфидов с хлорбензилгалогенидами в нитрометане (выходы сульфониевых солей 43—72%) [157]. Полученные аналогично галогениды винилбензилтиания и винилбензил-(3-пентил)-тиоания служат мономерами для получения полимеров типа (XLI) путем радикальной полимеризации; водные растворы полимеров используют в качестве флокулянтов [158].



Были запатентованы [159] этилен-бис-сульфониевые соли типа (XLII):



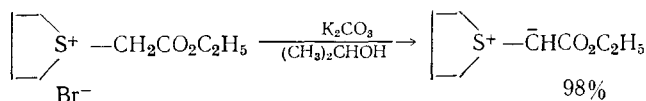
в качестве фунгицидов и средств против фитопатогенных микробов; соли получают из этилендигалогенида и циклического сульфида в ДМФ при 75°. бис-Сульфониевую соль (XLIII) получают [160]



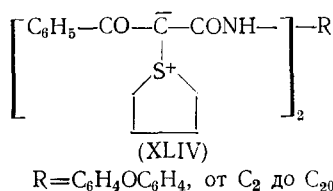
нагреванием тиолана и 4,4'-бис(хлорметил) бифенила в концентрированной соляной кислоте при 65°, выход 98%. Соли такого типа, в том числе полученные из тиана и тиелана [160], служат полупродуктами для получения красителей.

При действии оснований на соли тиоания [161] или дитиоания [162] с электроноакцепторными заместителями можно получить устойчивые

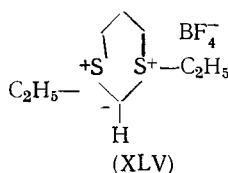
илиды, например [161]:



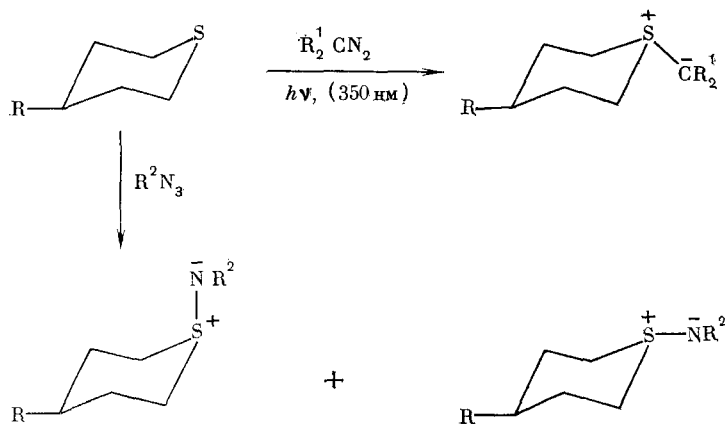
Илиды типа XLIV используют как сшивающие агенты для карбоксилсодержащих полимеров [163]:



бис-Сульфониевые соли — пикраты и борфториды алкилзамещенных 1,3-дитиолания и 1,3-дитиания — сильные СН-кислоты [164]; диборфторид 1,3-диэтил-1,3-дитиания депротонируется и дает устойчивую илидную соль (XLV):



Лишь один сульфоний-илид образуется при взаимодействии 4-трет-бутилтиана с карбенами в результате экваториального присоединения; при взаимодействии с нитренами в каждом случае образуется смесь диастереомерных иминосульфуранов в отношении 1 : 1 [165]:



Получены соли Истмена — фториды 1-тиониабицикло [4.4.0] декана и 6-метоксикарбонил-1-тиониабицикло [4.4.0] декана в виде *цис*- и *транс*-стереоизомеров (выделены в чистом виде), а из них — илиды [166], илид из *цис*-изомера более устойчив.

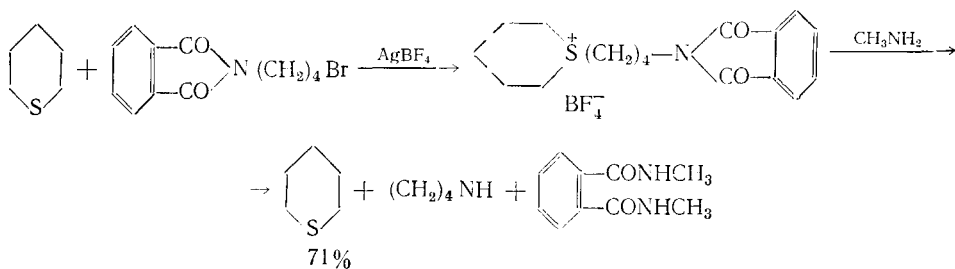
Конформационный анализ солей метилзамещенных *цис*-1-тиониабицикло [4.3.0] нонана выполнен в работе [167].

Измерена [168] конформационная энергия равновесного перехода между аксиальной и экваториальной формами в гексафторфосфатах и перхлоратах 1-метилтиания, полученных метилированием тиана, 2-, 3- и 4-метилтиана, *цис*- и *транс*-2,6-, 3,5-, 2,5-, 2,4- и 3,4-, 3,3- и 4,4-диметилтиана, 3,3,5- и 2,2,4-триметилтиана, 4-трет-бутилтиана. Для этих солей она невелика (0,0—0,3 ккал/моль). Алкилированием соответствующих

сульфидов получены также борфториды 1-фенил- и бензилтиания, диастереомерных 4-*трет*-бутил- и 2,6-диметил-1-бензилтианиев, перхлораты 4-*трет*-бутил-1-этилтианиев, гексафторфосфаты и перхлораты 1-метил-*цис*- и *транс*-тиадекалиниеи [168].

С использованием сульфониевых солей дейтерируют тианы [169]: получают подметилаты, затем кислые α -атомы водорода подвергают дейтерию (катализ основаниями в растворе D_2O), снова выделяют сульфониевую соль и после ее сухой перегонки получают дейтерированный тиан.

Недавно предложен [170] метод защиты сульфидной серы от действия металлических катализаторов, электрофилов и окислителей путем перевода сульфидов в 4-аминобутил- или *n*-метоксибензильсульфониевые соли, которые расщепляются с регенерацией сульфидов:



Предложен [171] способ получения перхлоратов 4-гидроксиарилтиониацклоалканов конденсацией тиациклоалканов с фенолами в присутствии хлорной кислоты, хлорокси фосфора и перекиси водорода или путем конденсации тиациклоалканоксидов в тех же условиях, но без перекиси водорода. В полученных так перхлората 4-гидроксифенилтиолания и 4-гидрокси-1-нафтилтиолания между гидроксилами катиона и кислородом аниона существует водородная связь [172, 173]. В перхлорате 4-гидроксифенилтиания, кроме того, существует вилочная водородная связь, образованная гидроксильным другим катиона и двумя кислородными атомами из двух других анионов [174].

Из нефтяных сульфоксидов и фенола и анизол получены перхлораты *n*-гидрокси- и *n*-метоксифенилтиониацклоалканов [175]. При этом конденсация нефтяных сульфоксидов с фенолом идет селективно — взаимодействуют только тиамонциклоалканоксиды.

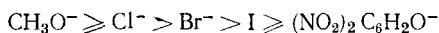
Хлориды 2(3)-метил-4-гидрокси-, 2,4-дигидрокси-, 2,3,4-тригидрокси- и 2,5-дигидроксифенилтиолания получены взаимодействием замещенных фенолов с тиоланом и хлором [6]; выходы (57—75%) симбатны с активностью фенолов.

Сульфониевые соли были получены взаимодействием тиолана с алкенами или хинонами в среде сильной кислоты [176, 177]. Последний способ был модифицирован [178] и привел к одностадийному способу получения разнообразных солей 2,5-дигидроксифенилтиониацклоалканов с хорошими выходами (как правило, 60—100%). В перхлорате 2,5-дигидроксифенилтиания группа OH, находящаяся в положении 5 катиона, связана водородной связью с атомом кислорода аниона [179]. В гидрате хлорида 2,5-дигидроксифенилтиания [178] имеются три типа водородных связей: между группой OH в положении 2 катиона и анионом хлора, группой OH в положении 5 катиона и атомом кислорода воды, и также между молекулой воды и двумя анионами хлора [180].

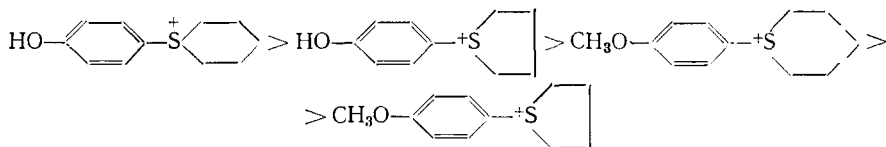
Нефтяные сульфиды, полученные из средних фракций нефти, были превращены путем конденсации с *n*-бензохиноном и соляной кислотой в хлориды 2,5-дигидроксифенилтиониацклоалканов (выход до 75%) [181]. Конденсацией тиациклоалканов с антрахинонами по методу [177] получены сульфониевые соли — водорастворимые красители для полиэфирных волокон [182].

Изучены реакции разрыва связи C—S при действии нуклеофильных агентов на соли арилтиолания и арилтиания [183—185]. Легкость раз-

рыва связи C—S симбатна со степенью нуклеофильности реагента [185]:



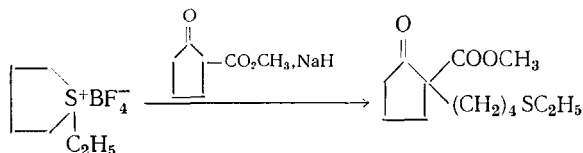
Относительная прочность гетероциклов в катионах перхлоратов сульфония убывает в последовательности [185]:



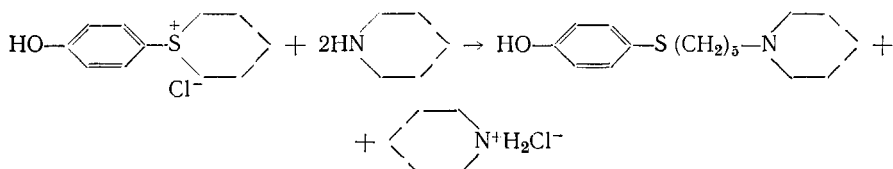
При взаимодействии солей *n*-метоксифенилтиониацклоалканов с водным или метанольным раствором едкого кали получают ω -гидрокси-, ω -метокси- или ω -хлорзамещенные бутил- или амил-*n*-метоксифенилсульфиды с препаративными выходами (60—86%) [185].

При действии *трет*-бутилата калия в ДМСО перхлорат фенилтиолаonia распадается на фенилвинилсульфид и этилен, а перхлорат фенилтиания дает 100% продукта β -элиминирования $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ [183]. При действии на эти соли этилата натрия в спирте образуются смеси продуктов β -элиминирования и α -замещения; в случае соли тиания последний преобладает [183].

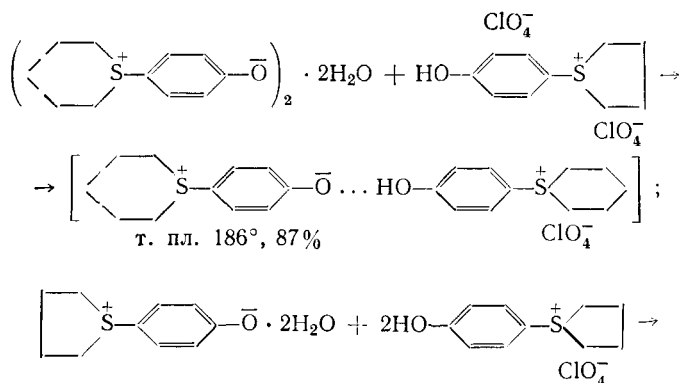
Циклические сульфониевые соли были использованы для C-алкилирования β -кетозэфиров [186], например:

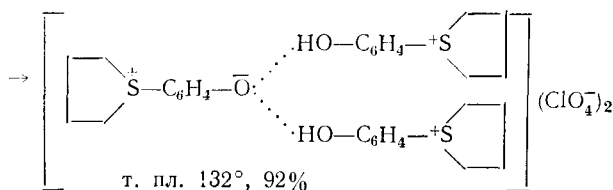


При взаимодействии солей арилтиониацклоалканов с аминами происходит разрыв связи C—S и присоединение амина; эта реакция представляет собой простой одностадийный метод получения ω -аминоалкиларилсульфидов и их солей, например [187, 188]:



Соли *n*-гидроксифенил-1-тиолаonia и *n*-гидроксифенил-1-тиания при действии оснований образуют гидратированные цвиттер-ионы, которые при нагревании легко теряют воду и полимеризуются [171, 185, 189—193]. Цвиттер-ионы стабилизируются также перхлоратами *n*-оксифенилтиониацклоалканов; при этом получают устойчивые кристаллические полисульфониевые соли со сложными катионами, которые образованы с участием водородных связей [189, 190]:





Олигомеры из *n*-(1-тиоланио)фенолята с фрагментом $-\text{[S(CH}_2\text{)}_4-\text{OC}_6\text{H}_4\text{]}-$ имеют концевую группу с неразомкнутым тиоланиевым циклом; при действии аминов концевая группа размыкается, давая остаток аминосульфида [190].

Полимеризация гидроксиарилтиониациклоалкановых цвиттер-ионов, по-видимому, протекает по катионному механизму. Полимеры могут быть использованы для получения водостойких термопластичных смол, покрытий, пленок и импрегнантов [192—195]. Гидратированные цвиттер-ионы *n*-(1-тиоланио)фенолят и *n*-(1-тиоланио)-*o*-крезолят используют [196, 197] в качестве катализаторов полициклотримеризации арилизоцианатов.

Добавка к карбоксилированным полимерам бикарбоната или бисульфата *n*-трет-бутилтиолания повышает водоустойчивость пленок, полученных из таких полимеров [198].

ЛИТЕРАТУРА

1. Караулова Е. Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970.
2. Фокин А. В., Коломиец А. Ф. Химия тиранов. М.: Наука, 1978.
3. Vedeis E., Krafi G. A. //Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 2857.
4. Караулова Е. Н. //Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 938.
5. Клименко С. К., Столбова Т. В. //Там же. 1985. Т. 54. С. 803.
6. Сахарова С. Н., Караулова Е. Н., Крапивин А. М., Гальперн Г. Д. //Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1732.
7. Schmidt D. L., Heeshen J. P., Klinger T. C., McCarty L. P. //J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2840.
8. Yamada M., Nakayama S., Aida K. //Spektrochim. acta. A. 1973. V. 29. P. 551.
9. Улендеева А. Д. //Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: ИХ БАШФАН СССР, 1978.
10. Spencer J. N., Harner R. S., Freed L. J., Penturelli C. D. //J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 332.
11. Бардина Т. А., Караулова Е. Н., Безингер Н. Н., Гальперн Г. Д. //Журн. аналит. химии. 1980. С. 2045.
12. Sigel H., Sheller K. H. //J. Inorg. Biochem. 1982. V. 16. P. 297.
13. Ахмадиева Р. Г., Нуманов И. У., Юсупова Н. А. //XVI конф. по химии и технол. органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 321.
14. Боженова О. А., Харченко В. Г., Шебалдова А. Д. //Координац. химия. 1983. Т. 9. С. 1096.
15. Шебалдова А. Д., Боженова О. А., Харченко В. Г. //Там же. 1983. Т. 9. С. 1419.
16. Усов Ю. Н., Чекуровская Э. Д., Вайстуб Т. Г., Акимов А. Н. //Нефтехимия. 1985. Т. 25. С. 810.
17. Lotz S., Raubemheimer H., Viljoen H. W. //South African J. Chem. 1983. V. 36. P. 13.
18. Murray S. G., Hartly F. K. //Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 365.
19. Setzer W. N., Ogle C. A., Wilson G. S., Glass R. S. //Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 266.
20. Travis K. E., Bush D. H. //Ibid. 1974. V. 13. P. 2591.
21. Lemke W. D., Travis K. E., Takvoryan E., Bush D. H. //Adv. Chem. Ser. 1976. V. 150. P. 358.
22. Saito K., Masuda Y., Sekido E. //Anal. Chim. acta. 1983. V. 151. P. 447.
23. Corfield P. W., Ceocarelli C., Glick M. D. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 2399.
24. Hinst E. J., Hartman J. A. R., Cooper S. R. //Ibid. 1983. V. 105. P. 3788.
25. Maccagnani G. Organic Sulfur Chemistry. N. Y.; L.: Pergamon Press, 1980. P. 123.
26. Bonini B. F., Foresti E., Leadrini R. et al. //Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 445.
27. U. S. Pat. Appl. Пат. 247684 США //С. А. 1982. V. 96, 103725.
28. Бободжанова Р. В., Иманджанова Л. Р., Аксенов В. С., Нуманов И. У. //Совещ. по высокомолекулярным соединениям нефти. Тез. докл. Томск: Институт Химии нефти СО АН СССР. 1985. С. 157.
29. Власова Л. В., Авдеева Л. Б., Дудина Р. И. //Нефтехимия. 1980. Т. 20. С. 122.
30. Mourelidin N. A., McConnell W. B., Lee D. G. //Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 2113.
31. Толстиков Г. А., Кантюкова Р. Г., Спирихин А. В. и др. //Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 48.
32. Лерман Б. М., Арефьева З. Я., Уманская Л. И., Толстиков Г. А. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2550.

33. Hirschon A. S., Doi J., Musker W. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 725.
34. Kimura M., Kuriki N., Inaishi M., Sawaki Y.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 4665.
35. Mottoh A., Reese C. B. Chem. Commun. 1984. P. 1028.
36. Портнягина В. А., Федосеева В. Н., Колядич Е. П.//Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 857.
37. Ghiringhelli D.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 287.
38. Петрова Л. М., Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д., Вульфсон С. Г.//Химия гетероцикл. соединений. 1976. С. 621.
39. Sasaki T., Eguchi S., Ban H.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 4073.
40. Дудина Р. И., Авдеева Л. Б., Власова Л. В.//Нефтехимия. 1979. Т. 19. С. 4627.
41. Машкина А. В., Сагитуллин Р. С., Манякина Т. А. Там же. 1985. Т. 25. С. 96.
42. Бурмистрова Т. П., Хитрик А. А., Терпиловский Н. Н. и др. А. с. 392687 СССР//Б. И. 1975. № 21. С. 187.
43. Петров А. Г.//Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казанский хим.-технол. ин-т, 1977.
44. Бурмистрова Т. П., Иванов В. Г., Емеев А. А. и др.//XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 263.
45. Лукъяница В. Г., Гальперн Г. Д.//Нефтехимия. 1985. Т. 25. С. 103.
46. Соколов В. В., Потехин А. А.//XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 188.
47. Потехин А. А., Соколов В. В., Оглоблин К. А., Есаков С. М.//Химия гетероцикл. соединений. 1983. С. 776.
48. Кулиев А. М., Фарзалиев В. М., Аллахвердиев М. А., Хойская Т. М.//Присадки к смаз. маслам. 1981. Т. 7. С. 6.
49. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Розов Л. А., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2588.
50. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Кнунянц И. Л.//XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 165.
51. Taddei M., Papini A., Fiorenza M., Ricci A.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 2311.
52. Дронов В. И., Кривоногов В. П.//Химия гетероцикл. соединений. 1971. С. 1337.
53. Кривоногов В. П., Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф.//Там же. 1977. С. 1622.
54. Дронов В. И., Кривоногов В. П.//Органические соединения серы. Рига: Зинатне, 1980. Т. 2. С. 58.
55. Bannister B.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1978. P. 274.
56. Вергизова Т. В., Вьюнов К. А., Родин А. А., Гинак А. И.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1322.
57. Вергизова Т. В., Вьюнов К. А., Родин А. А., Гинак А. И.//Там же. 1983. Т. 19. С. 2424.
58. Вергизова Т. В., Родин А. А., Вьюнов К. А., Гинак А. И. Там же. 1984. Т. 20. С. 2220.
59. Вергизова Т. В., Саркисов Ю. С., Родин А. А. и др.//XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 190.
60. Ta-Shue Chou, Mei-Li You.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 4495.
61. Biellmann J. F., Ducep J. B., Schmitt J. L., Vicens J. J.//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 1061.
62. Mukaiyama T., Narasaka K., Moekawa K., Furusato M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1971. V. 44. P. 2285.
63. Stahl J., Apel J., Mansce R., Gosselck J.//Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 179.
64. Kameyama E., Nakajima M., Kuwamura T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. P. 3222.
65. Ando W., Hanyu Y., Takata T., Ueno K.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 3019.
66. Nakayama J., Takeue S., Hoshino M.//Ibid. 1984. V. 25. P. 2679.
67. Fujiyama H., Imaoka K., Furukawa N., Oae S.//Heterocycles. 1981. V. 16. P. 1701.
68. Испирян Р. М.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1968.
69. Окикута Т., Fueno T.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4224.
70. Klabunde K. J., White C. M., Eifer H. F.//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1778.
71. Buynak J. D., McKenzie G. N., Jachav K. P.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1828.
72. Копылова Б. В., Яшкина Л. В., Карапетян Ш. А., Фрейдлина Р. Х.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1183.
73. Green M., Lown E. M., Straus O. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6938.
74. Lantos J., Ginsburg D.//Tetrahedron. 1972. V. 28. P. 2507.
75. Hori M., Kataoka T., Shimizu H. et al.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 3733.
76. Mitchell R. N., Boekelheide V.//Ibid. 1970. P. 1197.
77. Boekelheide V., Anderson P. H.//Ibid. 1970. P. 1207.
78. Boekelheide V., Hollins R. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3201.
79. Nickon A., Rodriguer A. D., Ganguly R., Shiratti V.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2767.
80. Бродский Е. С., Хмельницкий Р. А., Полякова А. А., Гальперн Г. Д.//Нефтехимия. 1969. Т. 9. С. 146.
81. Lane S., Quick S. J., Taylor J. K.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1039.
82. Юськович А. К.//Автореф. дис. ... уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
83. Джамалов С. К., Вагабов М. В., Викторова Е. А., Караханов Е. А. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. С. 225.

84. Cotterill W. D., France C. J., Livingstone R. et al.//J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1972. P. 787.
85. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Комиссарова Н. Г.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 299.
86. Marinuzzi-Brosemer S. A., Dittmer D. C., Chen M. H. M., Clardy J.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 799.
87. Roesky H. W., Dhathathreyan K. S.//Chem. Commun. 1984. P. 1053.
88. Викторова Е. А., Фрегер А. А., Петрова Л. М.//XIII научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: Зинатне, 1974. С. 290.
89. Vedejs E., Hagen J. P., Roach B. L., Spear K.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 1185.
90. Cere V., Paolucci C., Pollicino S. et al.//Ibid. 1979. V. 44. P. 4182.
91. Cere V., Paolucci C., Pollicino S. et al.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 839.
92. Sashida H., Tsuchiya T.//Heterocycles. 1984. V. 22. P. 1303.
93. Doyle M. P., Griffin J. H., Chinn M. S., van Leusen D.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1917.
94. Johansen O. H., Groth P., Undheim K.//Acta. Chem. Scand. B. 1980. V. 34. P. 1.
95. Ueda N., Shimizu H., Kataoka T., Hori M.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 757.
96. Francisco C. G., Freire R., Hernandez R. et al.//Ibid. 1984. V. 25. P. 1621.
97. Huisgen R., Moran J. R.//Ibid. 1985. V. 26. P. 1057.
98. Jankowski K., Harvey R.//Synthesis. 1972. P. 627.
99. Jankowski K., Harvey R.//Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 3930.
100. Garbesi A., Gorsi N., Fava A.//Helv. Chim. Acta. 1970. V. 53. P. 1499.
101. Клименко С. К., Столбова Т. В., Тырина Т. И. и др.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1918.
102. Данилова Т. А., Викторова Е. А., Хушвахтова С., Корепанов А. Н.//IV Symp. on Organic Sulfur Compd. Abstr. of papers, Venezia. 1970. P. 47.
103. Коротнева Л. А., Белоновская Г. П.//Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 150.
104. Белоновская Г. П.//Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: Ин-т высокомолекул. соединений, 1975.
105. Kammerer R., Fetters L. J., Morton M.//Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1970. V. 11. P. 72; C. A. 1972. V. 76, 4204.
106. Panaiotov J. M., Berlinova J. V.//Makromol. Chem. 1972. V. 154. P. 139.
107. Morton M., Mikesell S. L.//Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1972. V. 13. P. 61; C. A. 1974. V. 80, 84419.
108. Morton M., Mikesell S. L.//J. Macromol. Sci. Chem. 1973. V. 7. P. 1391; C. A. 1974. V. 80, 133873.
109. Поваляева О. С., Родионов В. Я., Суворов Н. Н.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 849.
110. Drijvers W., Goethals E. J.//Makromol. Chem. 1971. V. 148. P. 311.
111. Goethals E. J.//Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1972. V. 13. P. 51; C. A. 1974. V. 80. 27538.
112. Goethals E. J.//Nuova Chim. 1973. V. 49. P. 78; C. A. 1973. V. 79, 5703.
113. Van-Ooteghem D. R., Goethals E. J.//Makromol. Chem. 1974. V. 175. P. 1513.
114. Goethals E. J., Drijvers W., Van-Ooteghem D. R., Buyle A. M.//J. Macromol. Sci. Chem. 1973. V. 7. P. 1375.
115. Goethals E. J.//Makromol. Chem. 1974. V. 175. P. 1309.
116. Van-Ooteghem D., Goethals E. J.//Ibid. 1976. V. 177. P. 3389.
117. Батырова Л. М., Ровкина Н. М., Лопатинский В. П., Горбатенко Н. Д.//Материалы Менделеевской межвузовской конф. Секция физ. и орган. химии. Томск, 1984. С. 90; РЖХим. 1984. 7С356ДП.
118. Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н., Банникова О. Б., Воронков М. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 2103.
119. Lutz E., Biellmann J. F.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 2789.
120. Заикин В. Г., Трусова Е. А., Щербакова Л. П.//Химия гетероцикл. соединений. 1978. С. 176.
121. Волынский Н. П., Перепелитченко Л. И.//Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 460.
122. Торосян Ж. К., Михно С. Д., Кулачкина Н. С. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1984. С. 455.
123. Галкин Е. Г., Вырытаев Е. М., Фурлей И. И. и др.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 2561.
124. Conde C. G., Collin J. E.//Organ. Massspectrom. 1972. V. 6. P. 415.
125. Хушвахтова С.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1970.
126. Кедик Л. М., Фрегер А. А., Викторова Е. А.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1101.
127. Петрова Л. М., Фрегер А. А., Викторова Е. А.//Химия гетероцикл. соединений. 1973. С. 1144.
128. Викторова Е. А., Фрегер А. А., Егоров А. В., Петрова Л. М.//Там же. 1973. С. 141.
129. Вагабов М. В., Караханов Э. А.//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1981. С. 415.
130. Lucken E. A. C., Poncioni B.//Helv. Chim. acta. 1972. V. 55. P. 2673.
131. Ходорковский В. Ю., Пойкин Я. Я., Крейцберг Я. Н., Нейланд О. Я.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1345.
132. Schauder J. R., Penis J. N., Krieb A.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 1657.
133. Reid A. H., Shevlin P. B., Webb T. R., Sun Yun S.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4729.

134. Skell P. S., Klabunde K. J., Plonka J. H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1547.
135. Horii O., Nishino J., Amano A.//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2800.
136. Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Подомская И. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1667.
137. Бейко О. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: Ташкентский Госуниверситет, 1971.
138. Кривоногов В. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Башкирский Госуниверситет, 1972.
139. Payzant J. D., Montgomery D. S., Strausz O. P.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 651.
140. Uyehara T., Takahashi M., Kato T.//Ibid. 1984. V. 25. P. 3999.
141. Ando W., Hanyu Y., Takata T.//Ibid. 1984. V. 25. P. 1483.
142. Takeuchi H., Nagai T., Tokura N.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P. 695.
143. Galpern G. D., Gollandskikh N. I., Gordadse G. N.//J. Chromatogr. 1976. V. 124. P. 43.
144. Воронков М. Г., Кнутов В. И.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1484.
145. Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Стасевич Г. З. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1985. С. 1322.
146. Михно С. Д., Филиппова Т. М., Кулачкина Н. С. и др.//Там же. 1983. С. 1343.
147. Sindelar K., Holubek J., Ryska M. et al.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1982. V. 47. P. 72.
148. Токмурзин К. Х., Козырев В. В.//XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 201.
149. Tullen D. L., Bennett R. H.//J. Heterocycl. Chem. 1969. V. 6. P. 115.
150. Abe T., Nagase S., Baba H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 3845.
151. Goodrow M. H., Musker W. K.//J. Organ. Chem. 1983. V. 48. P. 3332.
152. Knight D. B., Hall R. W., Cleary D. G.//J. Heterocycl. Chem. 1981. V. 18. P. 1649.
153. Takemura T., Jones J. B.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 791.
154. Almirante N., Forti L.//J. Heterocycl. Chem. 1984. V. 21. P. 1121.
155. Караулова Е. Н., Петрова Л. М., Гальперн Г. Д. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1973. С. 913.
156. Богданов Г. М., Бундель Ю. Г.//Там же. 1983. С. 1155.
157. Пат. 2794026 США (1957).
158. Пат. 3078259 США (1963).
159. Пат. 3270034 США (1966).
160. Пат. 1393041 Великобритания//С. А. 1974. V. 81. 65238.
161. Пат. 3021996 ФРГ//С. А. 1982. V. 96. 103726.
162. Hetschko M., Gosselk J.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 1691.
163. Пат. 4196298 США//С. А. 1980. V. 93. 47922.
164. Stahl J., Hetschko M., Gosselk J.//Tetrahedron Lett. 1971. P. 4077.
165. Appleton D. C., Bull D. C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. P. 140.
166. Roush D. M., Price E. M., Templeton L. K. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2971.
167. Cere V., Paolucci C., Pollicino S. et al.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 2861.
168. Eliel E. L., Willer R. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1936.
169. Willer R. L., Eliel E. L.//Ibid. 1977. V. 99. P. 1925.
170. Doi J. T., Luehr G. W.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 6143.
171. Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д., Никитина В. Д. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1973. С. 1479.
172. Юфит Д. С., Яновский А. И., Калинин А. Е. и др.//Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 258.
173. Захаров Л. Н., Стручков Ю. Т., Барыкина Л. Р., Караулова Е. Н.//Там же. 1980. Т. 25. С. 743.
174. Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Калинин А. Е. и др.//Там же. 1980. Т. 25. С. 261.
175. Караулова Е. Н., Бобруйская Т. С., Гальперн Г. Д. и др.//Нефтехимия. 1983. Т. 23. С. 259.
176. Bosshard H.//Helv. Chim. acta. 1972. V. 55. P. 37.
177. Bosshard H.//Ibid. 1972. V. 55. P. 32.
178. Караулова Е. Н., Бардина Т. А., Волюнский Н. П. и др.//Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. С. 797.
179. Захаров Л. Н., Стручков Ю. Т., Барыкина Л. Р. и др.//Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 89.
180. Юфит Д. С., Яновский А. И., Калинин А. Е. и др.//Там же. 1983. Т. 28. С. 79.
181. Бардина Т. А., Караулова Е. Н., Десярева И. Н. и др.//Нефтехимия. 1984. Т. 24. С. 263.
182. Пат. 3876664 США (1975).
183. Yano Y., Ishihara M., Tagaki W., Oae S.//Inter. J. Sulfur Chem. A. 1972. V. 2. № 3. P. 17.
184. Yano Y., Ishihara M., Tagaki W. et al.//Ibid. 1972. V. 2. N 3. P. 192.
185. Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д., Бобруйская Т. С. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1978. С. 1032.
186. Garst M. E., McBride B. J., Johnson A. T.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 8.

187. Караулова Е. Н., Бобруйская Т. С., Гальперн Г. Д. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1975. С. 759.
188. Караулова Е. Н., Бобруйская Т. С., Сахарова С. Н.//XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 196.
189. Караулова Е. Н., Барыкина Л. Р., Бобруйская Т. С. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1980. С. 1050.
190. Караулова Е. Н., Барыкина Л. Р., Бобруйская Т. С. и др.//Там же. 1983. С. 322.
191. Schmidt D. L., Smith H. B., Yoshimine M., Hatch M. J.//J. Polym. Sci. A-1. 1972. P. 2951.
192. Пат. 3723386 США (1973)//С. А. 1971. V. 75, 64584.
193. Пат. 3767622 США (1973)//С. А. 1971. V. 75, 64584.
194. Пат. 2240254 ФРГ//С. А. 1973. V. 78, 125966.
195. Пат. 464217 Австралия//РЖХим. 1976. 24Т617.
196. Kresta J. F., Shen C. S., Lin J. S., Frish K. C.//IUPAC Macro Mainz XXVI Int. Symp. 1979. Prepr. Short Commun. P. 188; РЖХим. 1980. 20С199.
197. Kresta J. E., Hsieh K. H., Shen C. S., Frish K. C.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1980. V. 21. P. 72; РЖХим. 1980. 20С200.
198. Пат. 2434594 ФРГ//С. А. 1976. V. 84, 5824.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР, Москва