

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

## РЕАКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Караурова 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

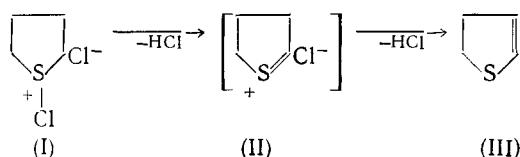
I. Введение . . . . .	1131
II. Комpleксы с участием циклических сульфидов . . . . .	1131
III. Окисление сульфидов . . . . .	1134
IV. Реакции с раскрытием гетероцикла . . . . .	1136
V. Перегруппировки с изменением числа членов в цикле . . . . .	1142
VI. Полимеризация циклических сульфидов . . . . .	1151
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

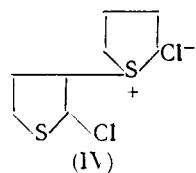
За последние 10–15 лет получили широкое применение в синтетической органической химии такие реакции циклических сульфидов, как сигматропные перегруппировки и реакции с раскрытием кольца. Получены новые данные по «традиционным» реакциям — комплексообразованию и окислению. Интенсивно развивались синтез и реакции сульфониевых солей. Они перспективны для использования в химии красителей, в качестве фунгицидов, флоккулянтов. Цвиттер-ионы на основе солей арилтиониациклоалканов 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 обзора [3–5].

## II. КОМПЛЕКСЫ С УЧАСТИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

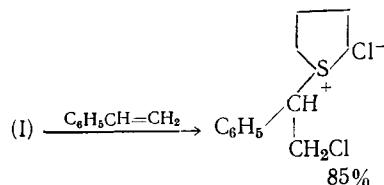
Тиолан образует с хлором комплекс (I) состава 1:1, устойчивый в метаноле только при низкой температуре [6]. При повышении температуры комплекса (I) протекает реакция Пуммерера, при этом предположительно образуется карбосульфониевый ион (II), претерпевающий дальнейшие превращения [7]:



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



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



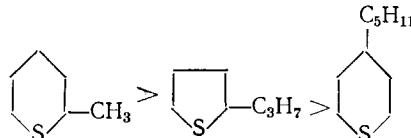
Комплексы с переносом заряда, образованные тиоланом, тианом и 1,4-дитианом с иодом поглощают в дальней ИК-области при (соответственно) 158, 200; 157, 214; 165  $\text{cm}^{-1}$ , а комплексы этих же сульфидов с бромидом иода — при 186–188 и 222–228  $\text{cm}^{-1}$  [8].

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  $\Delta H = -3 \pm 0,2$  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].

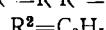
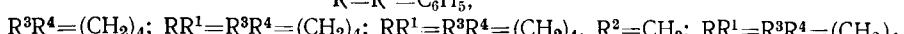
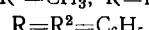
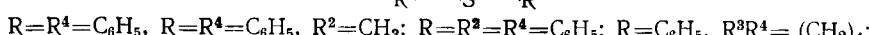
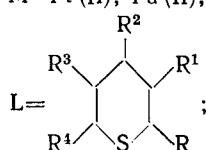
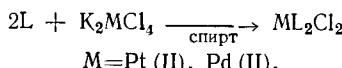
Способность сульфидов, в том числе циклических, к образованию комплексов с ацетатом двухвалентной ртути положена в основу ацидиметрического метода количественного определения сульфидов с применением потенциометрии [11].

Устойчивость комплексов тиолана (а также *d*-биотина) с биологически важными ионами металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), а также с  $\text{Ag}^+$  в 50%-ном спирте, 96% ДМФ и 98% ДМСО или  $\text{D}_2\text{O}$  весьма мала; с уменьшением концентрации воды взаимодействие сульфидов со всеми ионами, кроме  $\text{Ag}^+$ , увеличивается [12].

Для моделирования экстракционной способности нефтяных сульфидов из  $\text{K}_2\text{ReOCl}_5$  получены [13] комплексы 2-пропилтиолана, 2-метил- и 4-амилтиана состава  $\text{L}_2\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_3$ , где  $\text{L}$  — 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]:



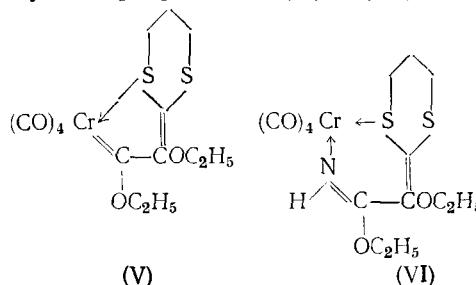
Два последних соединения при перекристаллизации из бензола образуют  $\text{PtL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{PtL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  соответственно. Комплексы обнаруживают умеренную antimикробную активность; более заметную антифаговую активность имеют комплексы би- и трициклических сульфидов [14]. Из  $\text{PdL}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{KBr}$  в водном ацетоне получены [15] с выходами 83–94% комплексы  $\text{PdL}_2\text{Br}_2$ , имеющие *транс*-конфигурацию; комплексы  $\text{PtL}_2\text{X}_2$ , получены в водном диоксане:



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

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-тритиациклоонана 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  $[\text{Rh}(\text{VII})\text{X}_2]^+$  и  $[\text{Co}(\text{VII})\text{X}_2]^+$ , где  $\text{X} = \text{Cl, Br, NCS, NO}$  или  $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_4$ . 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  $[\text{Rh}(\text{VII})]^+$  и исследована его способность к координации с различными анионами и электрофилами. Катион  $[\text{Rh}(\text{VII})]^+$  вступает в реакции окислительного присоединения, например с хлористым ацетилом, с повышением координационного числа родия и степени его окисления (до  $\text{Rh}^{2+}$ ).

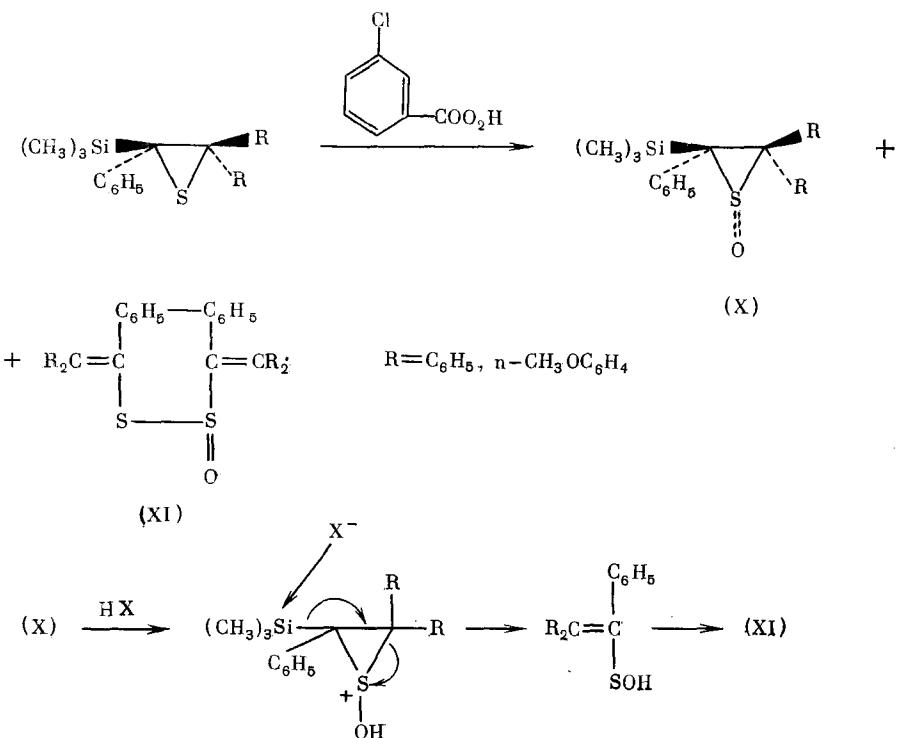
Изучена [22] экстракционная способность тиакраун-эфира (VII) для катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Te}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$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

Комплекс с  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^+$  имеет строение искаженного тетраэдра, близкое к геометрии с  $\text{Cu}^{2+}$ , за тем исключением, что одна из связей  $\text{C}-\text{S}$  в базальной плоскости нарушена. Для обоих комплексов перхлорат-анионы не координированы.

Комплекс 1,4,7,10,13,16-гексатиациклооктадекана (гексатиа-8-крайн-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 тиiranов и замещенных фенилтиираноксидов перекисными соединениями рассмотрено в монографии [2]. При окислении *cis*-2,3-дифенилтиирана надбензойной кислотой образуется исключительно анти-сульфоксид [25]. Силилированные тиiranы при подобном окислении наряду с сульфоксидом (с анти-расположением SO-группы по отношению к сильной группе) дают продукты раскрытия кольца, возможно, в результате катализированного кислотой превращения сульфоксида (X) в неустойчивую сульфеновую кислоту, которая претерпевает димеризацию с одновременной дегидратацией [26]:

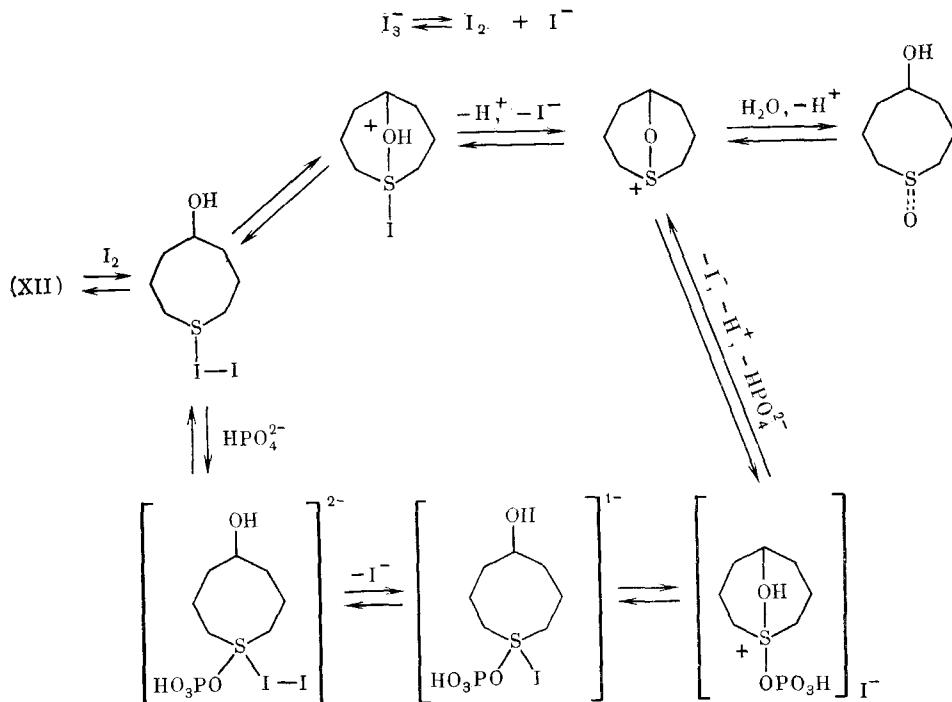


Альтернативное гомолитическое раскрытие кольца (X), однако, не исключается.

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

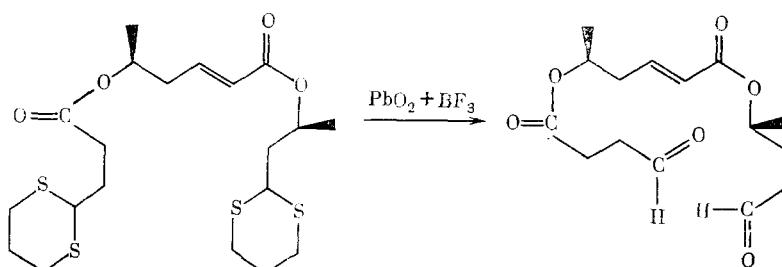
Тиолан превращается в циклобутан при озонировании в кислороде [27]. Окисление тиолана в сульфоксид газообразным кислородом катализируется нефтяными металлопорфиринаами, лучше всего ванадил-порфиринаами [28]. При окислении тиолана и тиана кислородом воздуха в присутствии двуххлористой меди (в изопропиловом спирте при  $130^\circ$  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 пермanganата калия и медного купороса [30]. 2,5-Дихлорметилтиолан и 2-хлорметил-5-хлортиан окисляли до сульфоксидов гидроперекисью трет-бутила в присутствии  $\text{MoCl}_5$ , [31]; этим же способом (в бензole) 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-тиониабицикло [3.3.1] нонантриоидид (на схеме не показан), окисление приводят 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:



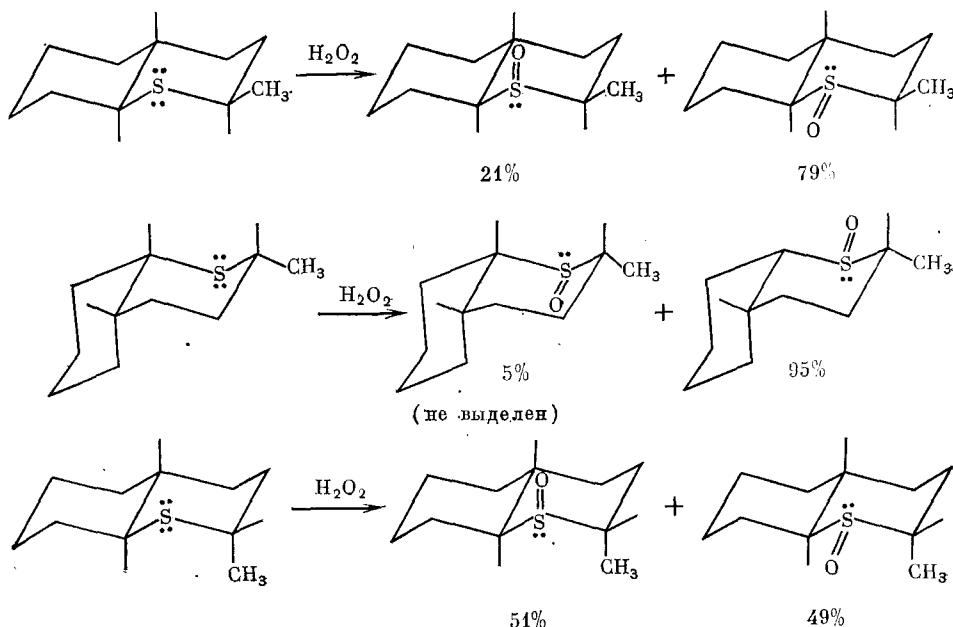
При электрохимическом окислении 4-(*n*-хлорфенил)тиана в водном ацетоне или ацетонитриле в присутствии бромидов, например  $(C_6H_5)_4NBr$ , получают [34] изомерные сульфоксиды с выходом 80% (в условиях кинетического контроля образуется около 90% *транс*-изомера, а при равновесии – 80% *цик*-изомера). 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 грахамицина:



При окислении стереоизомеров 3-метил-2-тиабицикло[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 сульфон, выход 54%. 2-экзо-Гидрокси-4-тиагомоадамантан (ХIII) 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<sup>4,8</sup>]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 изопропаноле (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.

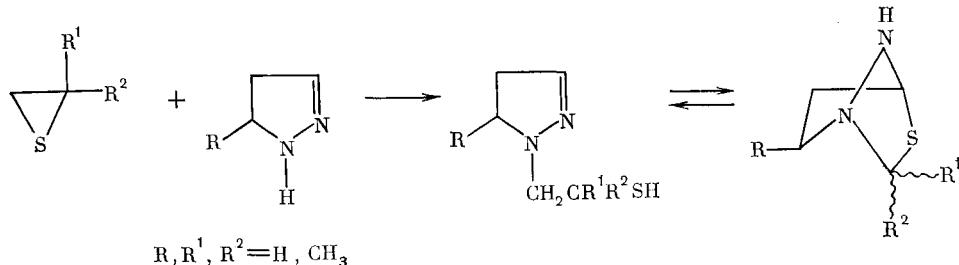
В работе [45] концентраты нефтяных сульфидов окисляли до сульфоксидов смесью воздуха и двуокиси азота. Метод нельзя считать удачным, так как наряду с сульфоксидами образуется сложная смесь азотсодержащих продуктов.

#### IV. РЕАКЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ГЕТЕРОЦИКЛА

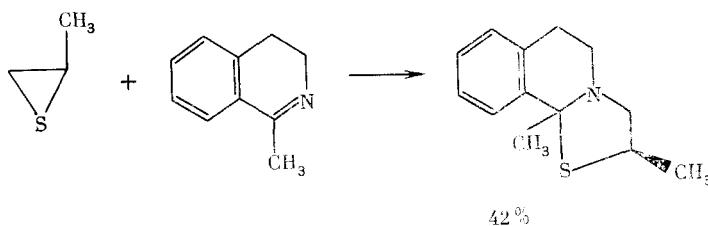
##### 1. Действие нуклеофильных агентов

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

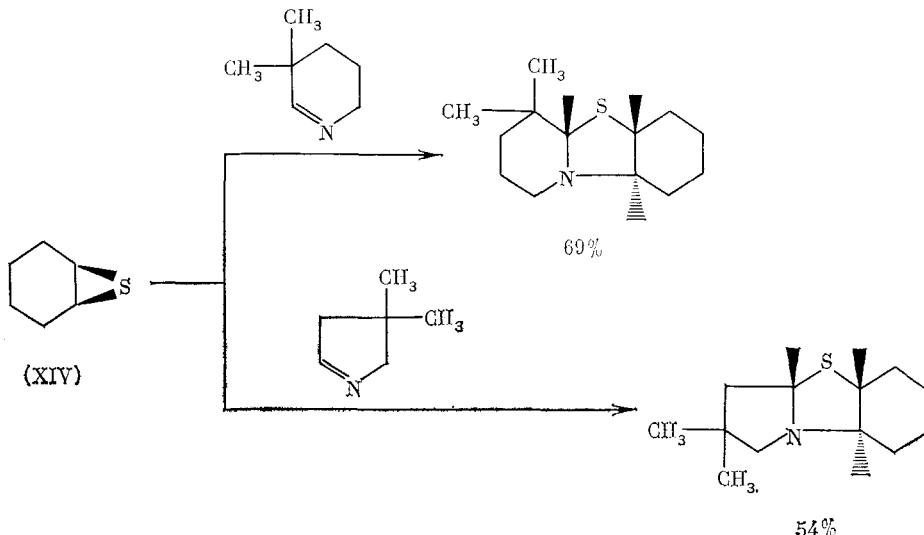
разолинами образуются 1-(2-меркаптоалкил)-2-пиразолины, которые способны обратимо изомеризоваться в 4-тиа-1,8-диазабицикло[3.2.1]октаны [46]. Из 5-метил-2-пиразолина образуется смесь диастереомерных продуктов меркаптоалкилирования в сравнимых количествах:



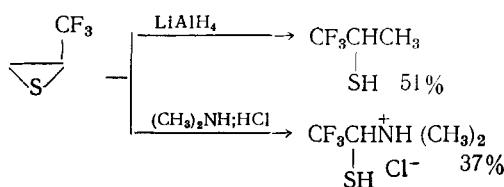
С 2,3,4,5-тетрагидропиридинами и 1-пирролинами образуются соответственно пергидротиазоло[2,3-*a*]-пиридины и пергидропирроло-[2,1-*b*]-тиазолы [47]. В случае метилтиирана преимущественно образуются соединения с *cis*-расположением ангидулярного заместителя и метильной группы:



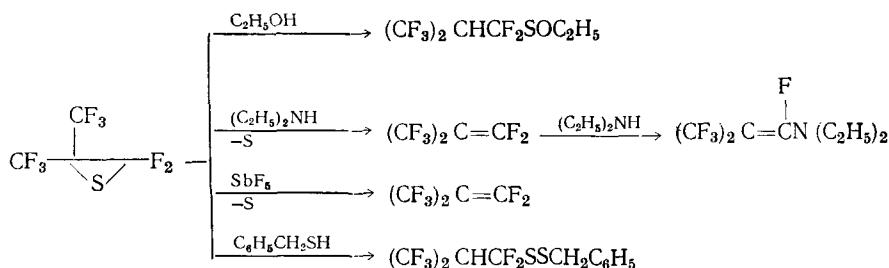
В случае эпитиоциклогексана (XIV) раскрытие тианового цикла сопровождается обращением конфигурации [47]:



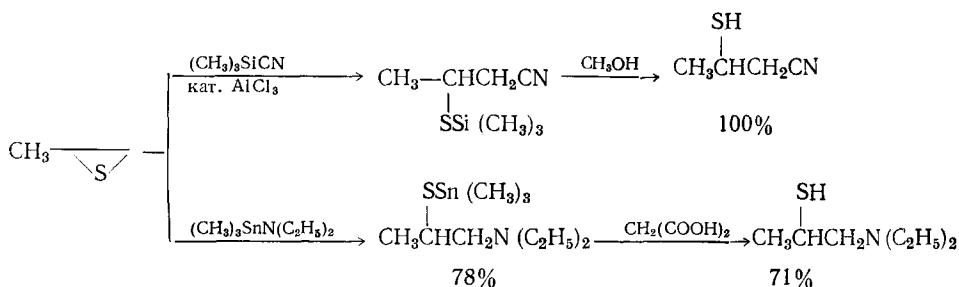
Действием аминов на бутоxиметилтииран синтезированы [48] аминомеркаптаны  $C_4H_9OCH_2CH(SH)CH_2NRR'$  ( $R=R'=C_4H_9$ ;  $R=C_6H_5$ ,  $R'=CH_3$ ). Аналогично действуют нуклеофильные агенты на трифторметилтииран [49]



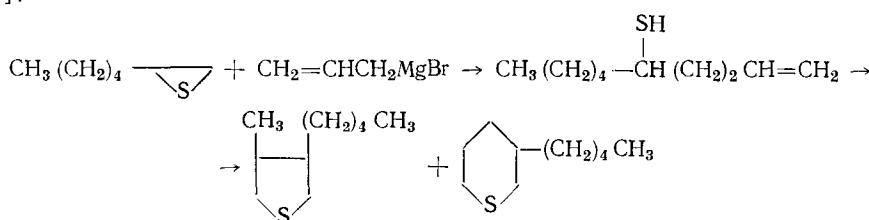
В отличие от этого, в случае перфтортирирана атака нулеофильного агента направляется на атом серы [50]:



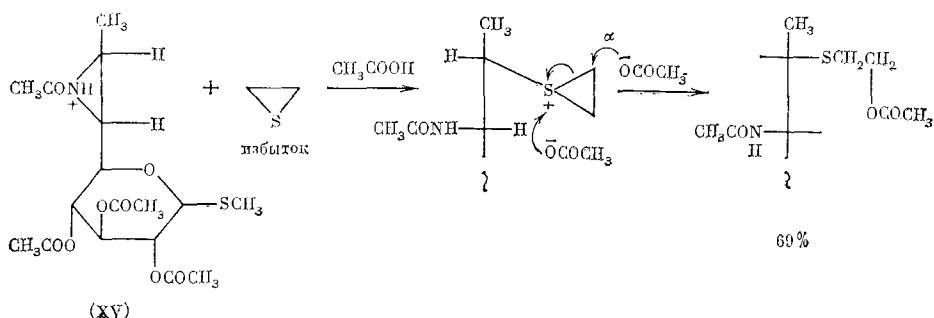
Региоселективное раскрытие тиированового кольца происходит при действии органических соединений элементов IVb-группы [51], таких как  $(CH_3)_3SnNR_2$  и  $(CH_3)_3SiCN$ . Последующий алкогилез или ацидолиз продуктов реакции приводит к  $\beta$ -амино- или  $\beta$ -цианотиолам:



Большое синтетическое значение имеет реакция тиiranов (в том числе эпитетиоциклогексана (XIV)) с алкенилмагнийбромидами. При этом получают алкентиолы, последующая циклизация которых приводит к пятичленным и шестичленным тиациклоалканам [52–54] <sup>1</sup>, например [52]:



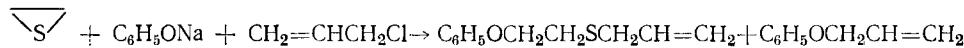
Производное антибиотика линкомицина – тетраацетилэпимин (XV) дает при действии тиурана в уксусной кислоте 7-(2-ацетоксиэтил)тиопроизводное [55]:



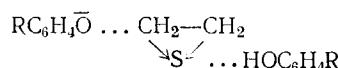
Раскрытие тииранового цикла фенолами в условиях основного катализ приводит к полимеризации тиирана; для ее подавления вводят

<sup>1</sup> Подробно см. обзор [4].

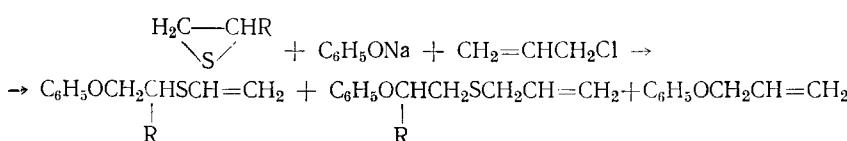
сильный электрофил — хлористый аллил [2, 56–59]:



Исследование кинетики реакции привело к заключению [56], что ее механизм включает образование комплекса фенолята натрия с тиранами. В случае замещенных фенолятов  $RC_6H_4ONa$  ( $R = n\text{-CH}_3$ ,  $n\text{-OCH}_3$ ,  $m\text{-CH}_3$ ,  $n\text{-F}$ ,  $n\text{-Cl}$ ,  $n\text{-I}$ ,  $m\text{-Cl}$ ) 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:

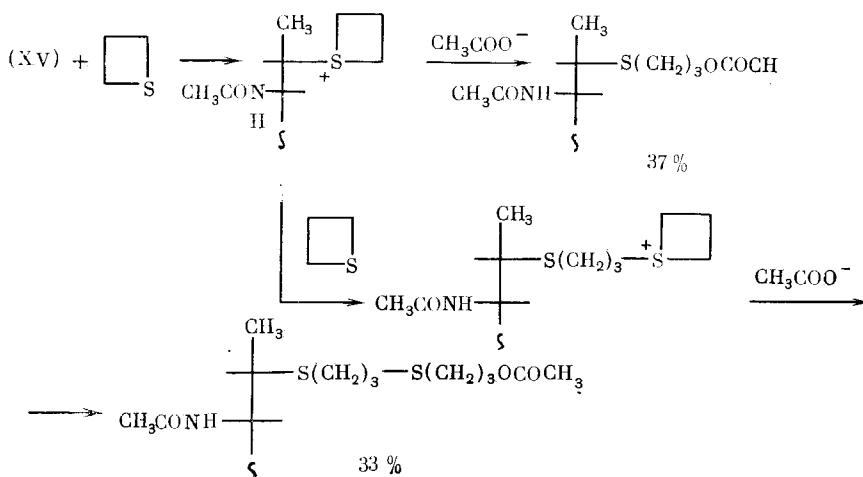


При взаимодействии замещенных тиiranов направление раскрытия тиiranового цикла изменяется в зависимости от электронного характера заместителя [58]:



Для заместителей, электронное влияние которых передается по индуктивному механизму, преобладают продукты, отвечающие раскрытию кольца по правилу Красусского ( $R=CH_3$ , 75%;  $R=CH_2OCH_3$ , 96%;  $R=C_6H_5$ , 75%). Для заместителей, содержащих  $\pi$ -электронную систему, преобладают аномальные продукты реакции ( $R=C_6H_5$ , 80%;  $R=CH=CH_2$ , 90%). Аналогично протекает реакция с дизамещенными тиiranами [59]; в высокополярных аprotонных растворителях резко увеличивается скорость и региоселективность реакции [59].

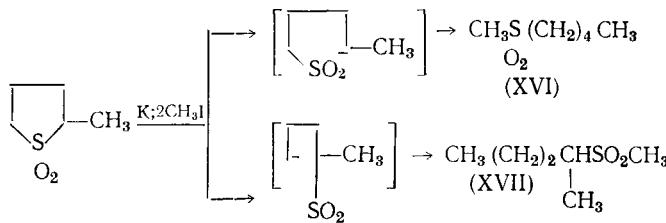
Тиетан в уксусной кислоте реагирует с тетраацетилэпимином (XV) в двух направлениях [55]: наряду с 7-(3-ацетоксипропил)тиопроизводным происходит взаимодействие со второй молекулой тиетана:



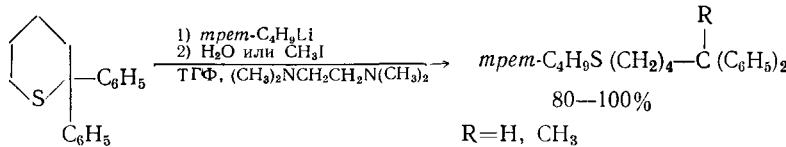
Тиолан и тиан реагируют с соединением (XV) только по первому пути [55] — образуются соответственно 7-(4-ацетоксибутил)тиопроизводное (выход 71%) и 7-(5-ацетоксипентил)тиопроизводное (выход 11%).

Эффективный реагент расщепления связи C—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-

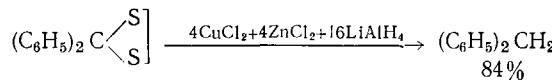
рыв связи C—S происходит главным образом у замещенного атома углерода (отношение (XVI) : (XVII) = 10 : 1)



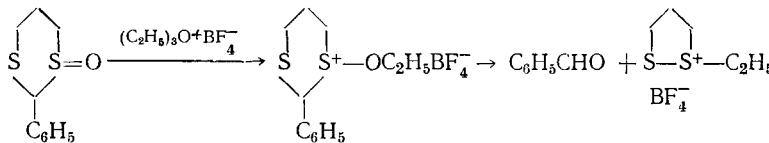
Аналогично раскрывается кольцо 2,2-дифенилтиана при действии *трет*-бутиллития [61]:



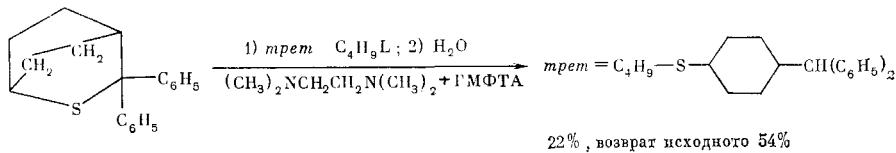
Восстановительное расщепление C—S связи у C(2) в 2,2-дифенил-1,3-диолане происходит при совместном действии алюмогидрида лития и хлоридов меди и цинка [62]:



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

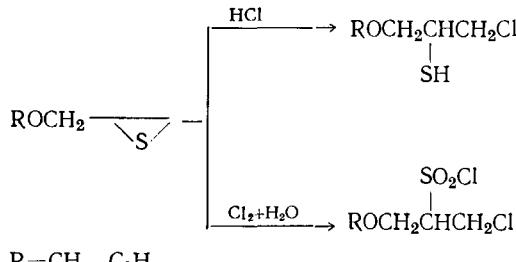


Разрыв связи C—S в 3,3-дифенил-2-тиабицикло[2.2.2]октане при действии *трет*-бутиллития идет с трудом [61]:



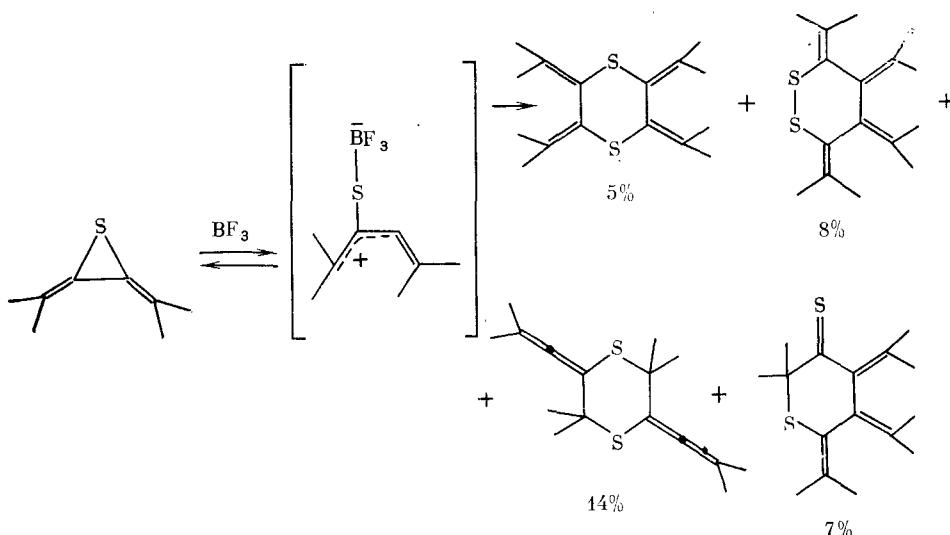
## 2. Действие электрофильных агентов

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

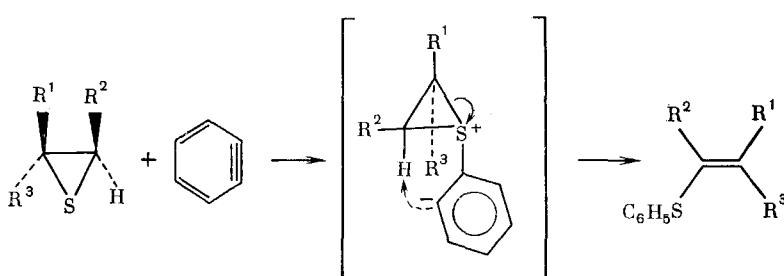


Диалленэписульфид («тиранорадиален») при действии эфирата трехфтористого бора образует (наряду с полимерами) дитиа [6] радиале-

ны [65]:



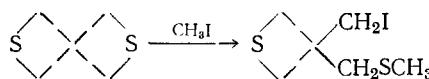
Тииран, а также метил-, 2,2-диметил-, гексил-, фенил-, 2,3-дифенилтииран, эпитиоциклогексан и эпитетиоциклооктан реагируют с сильным электрофилом — 1,2-дегидробензолом, образуя фенилвинилсульфины с выходами 71—90% [66]:



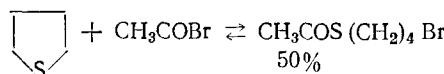
Анионная часть промежуточного бетаина действует как основание и отнимает кислый водород трехчленного кольца с одновременным образованием связи C—C и разрывом связи C—S. Реакция стереоспецифична: из *цикло*-2,3-дифенилтиирана образуется *цикло*-, а из *транс*-2,3-дифенилтиирана — *транс*-фенилтиостильбен.

Трифторметилтииран атакуется электрофильными агентами (Cl<sub>2</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COCl) по атому серы. Получаются соответственно 1,1,1-трифтор-3-хлорпропан-2-сульфохлорид (выход 72%), 1,1,1-трифтор-3-хлорпропантиол-2 (выход 69%) и его ацетат (выход 38%) [49].

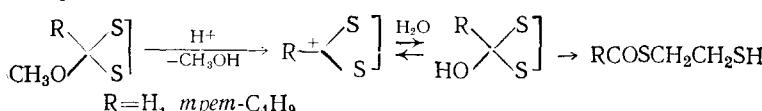
Цикл дитиаспирогептана раскрывается иодистым метилом [67]:



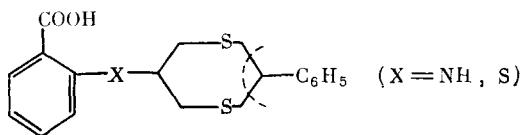
Тиолан обратимо расщепляется бромистым ацетилом при кипячении [68]:



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



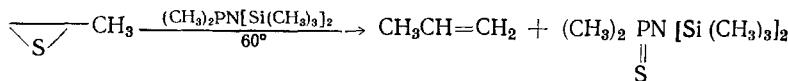
Производные 2-фенил-1,3-дитиана при действии сульфидов отщепляют фрагмент  $C_6H_5CH$  и превращаются в меркаптиды 2-замещенных пропан-1,3-дитиолов [36].



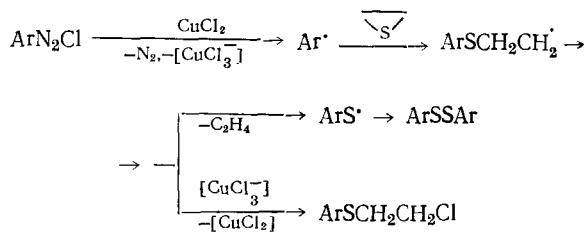
2,4,6-Трихлор-1,3,5-тритиан при действии хлора расщепляется, давая  $CHCl_2-S-CHCl_2$  и  $CHCl_2SCl$  [70].

### 3. Радикальные реакции

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

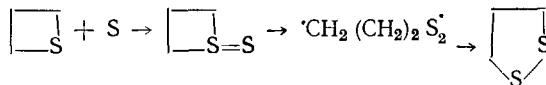


Гомолитическое расщепление тиiranов происходит при действии арилдиазоний-хлоридов в присутствии  $CuCl_2$  [72]:



При реакции тиiranов с *n*-толуолдиазонийхлоридом получен [72]  $\beta$ -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:

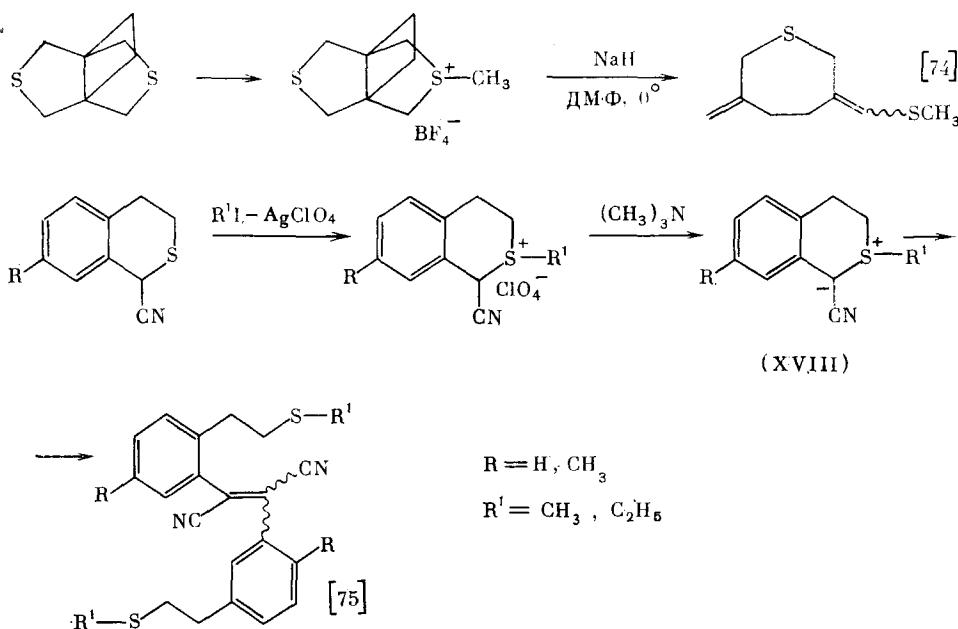


### V. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ЧИСЛА ЧЛЕНОВ В ЦИКЛЕ

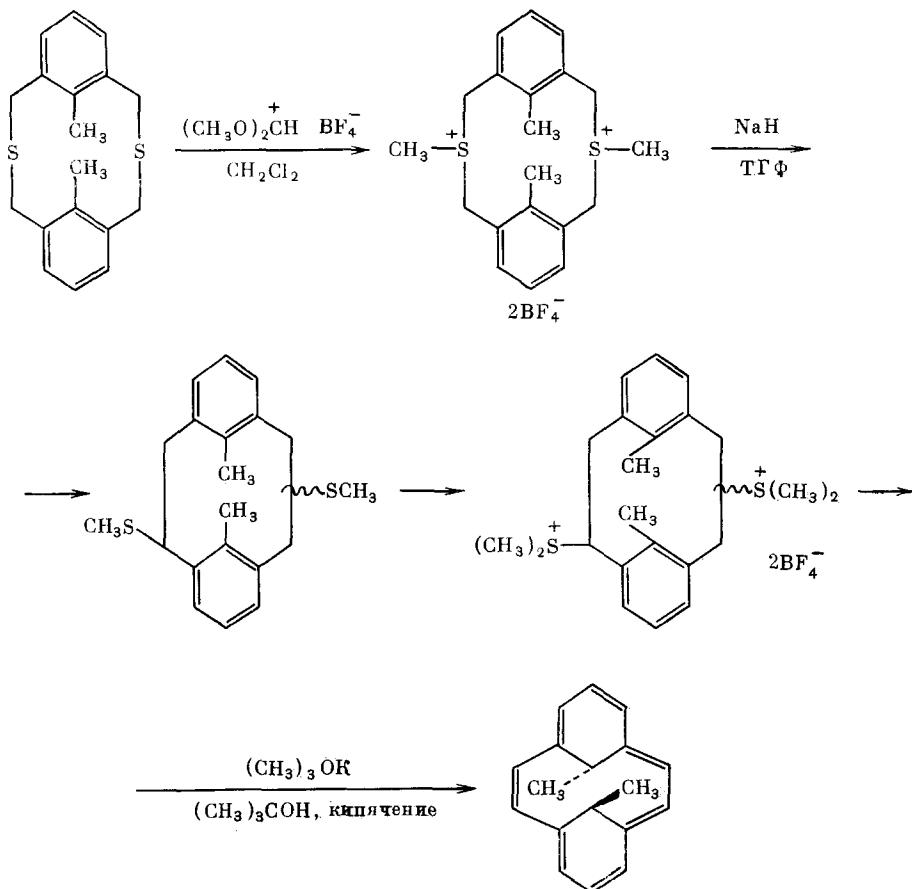
В последние годы большое распространение получили работы по сигматропным перегруппировкам сульфидов, особенно — полуароматических<sup>2</sup>. Такие перегруппировки часто приводят к изменению числа членов в цикле или к раскрытию кольца [74, 75], например, см. схему 1. Перегруппировка Стивенса, это превращения сульфониевых илидов — циклический сульфид сначала переводят в сульфониевую соль, а затем действуют сильным основанием, при этом образуется ациклическая сульфидная связь.

<sup>2</sup> «Полуароматические сульфиды» — это такие поликлинические сульфиды, где с атомом серы соседствует по меньшей мере один атом углерода, имеющий только  $\sigma$ -связи.

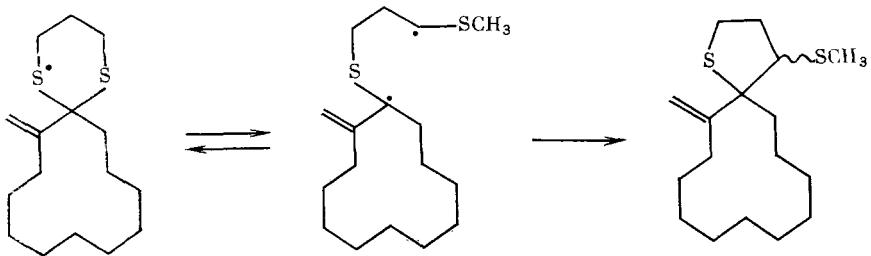
Схема 1



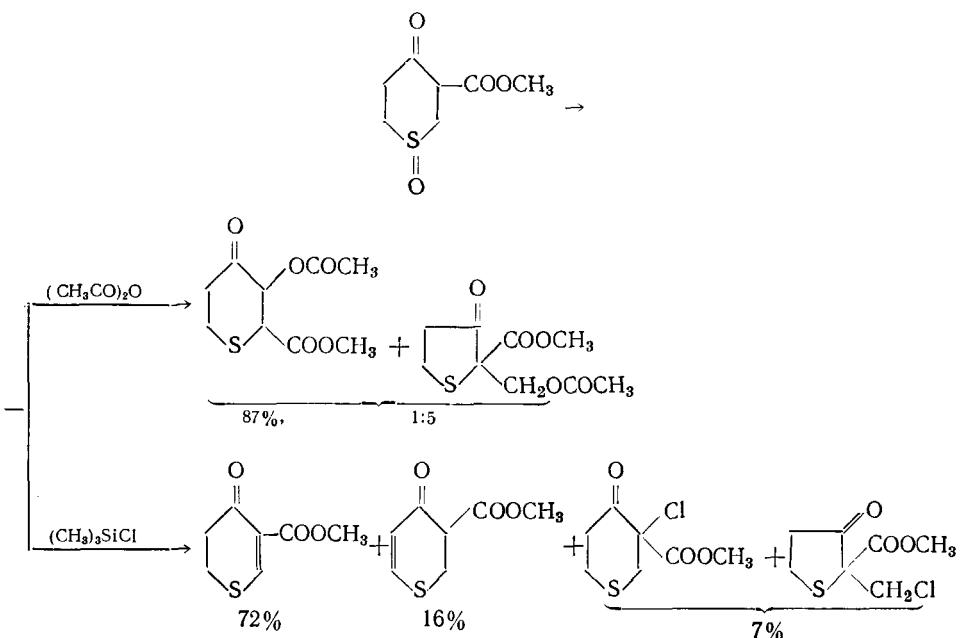
Перегруппировку Стивенса часто применяют при синтезе циклофuranов; с ее помощью заменяют (в несколько приемов) циклическую сульфидную связь на двойную связь  $C=C$  [76–78]. Для получения сульфониевой соли удобный метилирующий агент — диметоксикарбонийфтороборат [76]



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

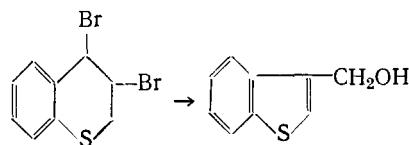


Сужение кольца циклических сульфидов может происходить в условиях разнообразных превращений. Так, сужение шестичленного кольца наблюдается при действии электронного удара в условиях масс-спектрометрии [80] и при перегруппировке Пуммерера — как в стандартных условиях (при действии уксусного ангидрида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



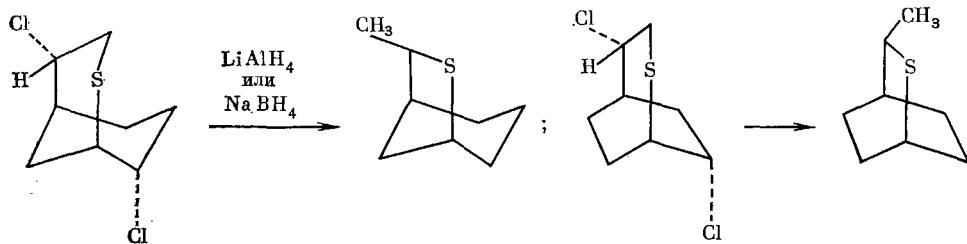
Изомеризация тиана в 2-метилтиолан имеет место в интервале температур 250–350° на кислотных катализаторах, наиболее селективна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [82]. Тиан и тиациклогептан над углем, обработанным азотной кислотой, при 400–500° сначала изомеризуются в соответственно 2-метил- и 2-этилтиолан, которые далее дегидрируются (по ионному механизму) с образованием (преимущественно) тиофенов [83].

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

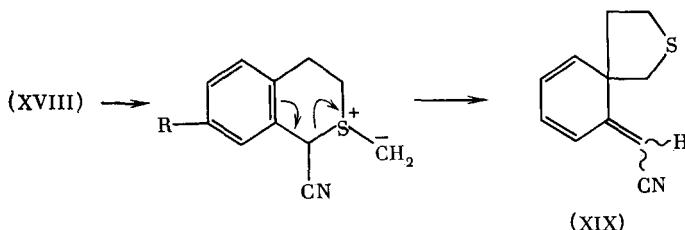


Восстановительное дехлорирование аддуктов 4-винилциклогексена с двуххлористой серой (дихлортиабициклоалканов) сопровождается скелетными перегруппировками — перераспределением числа углеродных

атомов между циклами или сужением гетероцикла [85]:



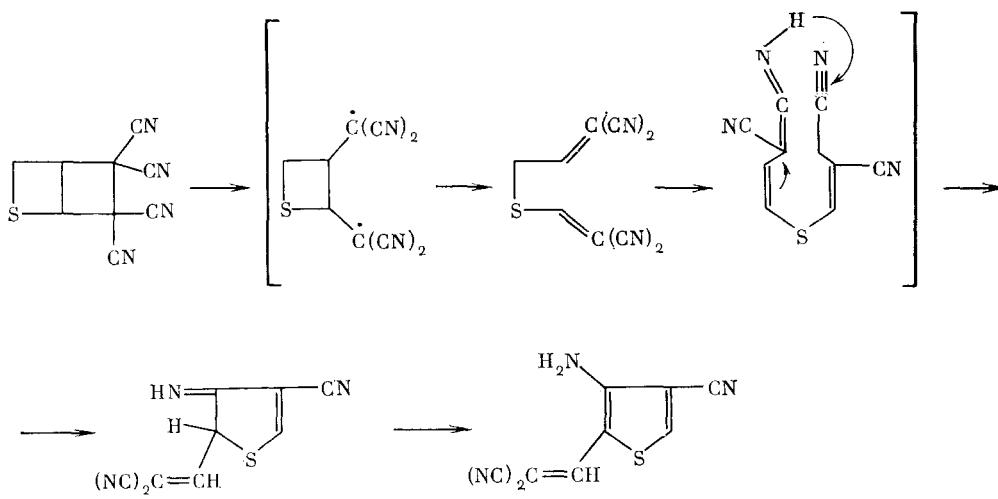
Илиды (XVIII);  $R' = \text{CH}_3$  в протонных растворителях (спирт, метанол) изомеризуются с сужением кольца и образованием спиро соединения (XIX) [75] – сначала происходит изомеризация в метилид, который затем претерпевает (несмотря на нарушение ароматичности) [2,3]-сигматропную перегруппировку:



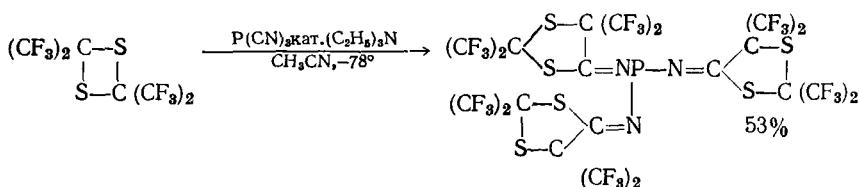
Расширение кольца тирана наблюдается в реакциях эпитетиогалогенгидринов с нуклеофилами [2]. При этом происходит тиран-тиетановая перегруппировка. Механизм ее включает катионотропные превращения:



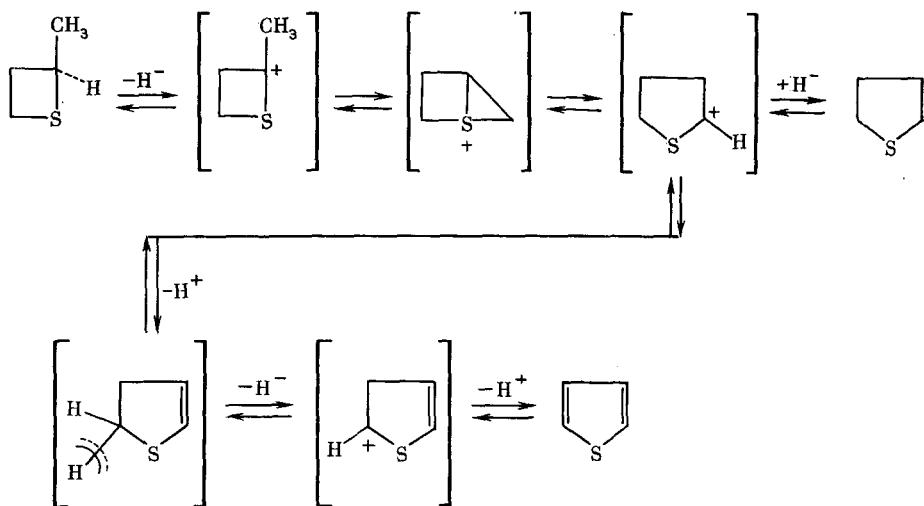
При кипячении раствора 5,5,6,6-тетрациан-2-тиабицикло[2.2.0]гексана в бензole происходит перегруппировка с расширением тиетанового кольца и образованием 3-амино-4-циан-2-(2,2-дицианвинил)тиофена [86]. Предполагают радикальный механизм, включающий раскрытие обоих колец с последующим замыканием ациклического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



При взаимодействии 2,2,4,4-тетракис(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]:



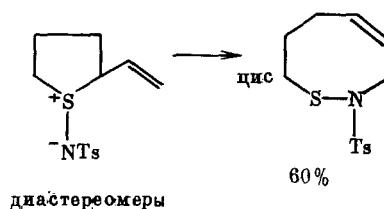
2-Метилтиетан изомеризуется в тиолан при действии акцепторов гидрид-иона — трифенилметилборфторида, хлоранила или трифенилхлорметана в присутствии  $SnCl_4$  [88], при этом образуется также тиофен



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

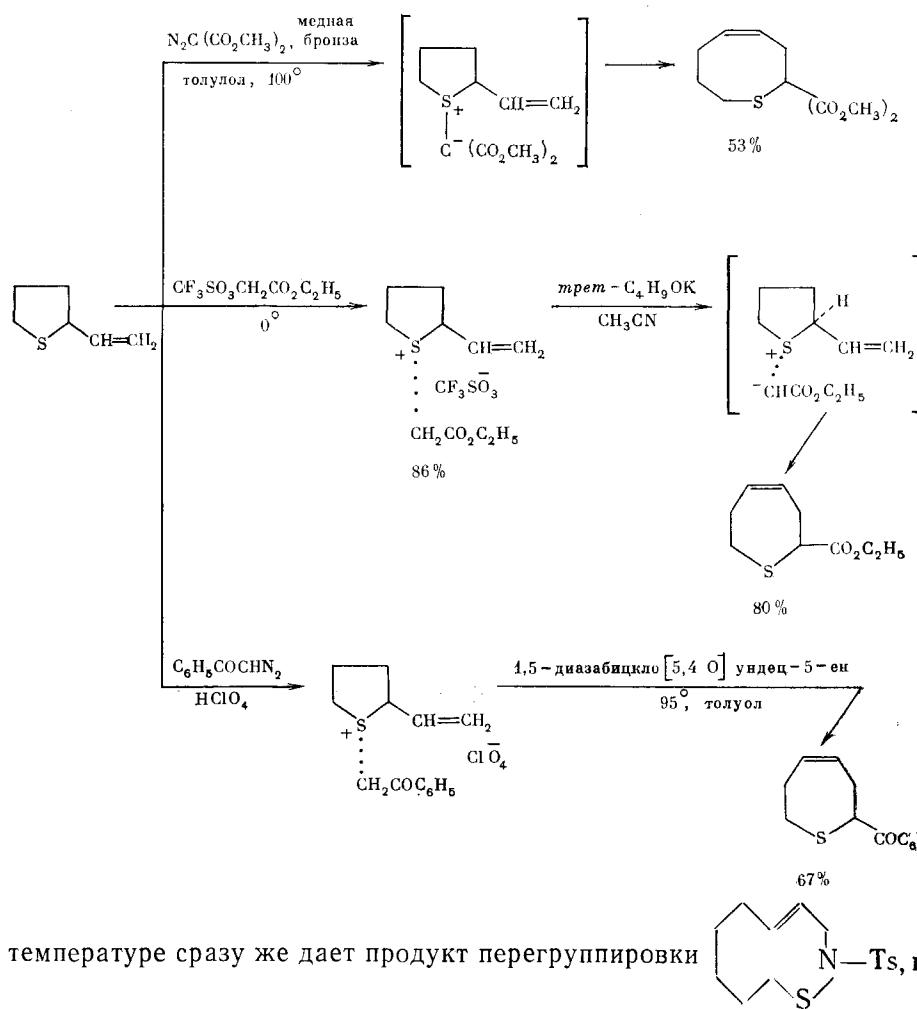
Аналогичное [2,3]-сигматропное расширение кольца изучено для солей различных 2-винилтиациклоалканов [79, 90–93]. Отмечено, что в случае гексафторфосфатов 1,2-диметил-2-винилзамещенных тиолания и тиания реакция (при действии *трет*-бутилата калия) стереоселективна, но не стереоспецифична [90], см. схему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

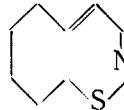
Со стереоизомером (XXI), при  $-78^\circ$  реакция не идет. Стереохимия расширения кольца при [3,2]-сигматропных перегруппировках сульфоний-илидов может зависеть от способа образования илидов и от исходной сульфониевой соли [91]. При нагревании в ксилоле  $N$ -*n*-толуолсульфонилимидов 2-винилтиолана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



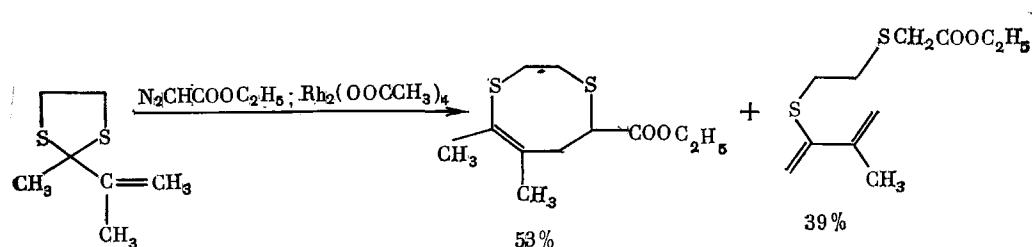
Предполагают [91], что сначала происходит пирамидальная инверсия в *цикло*-диастереоизомер, который затем перегруппировывается. 2-Винилтиациклогептан при обработке хлорамином-Т в метаноле при комнатной

Схема 2



температуре сразу же дает продукт перегруппировки  имеющий *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]:

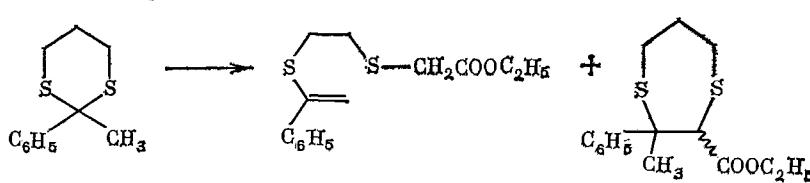
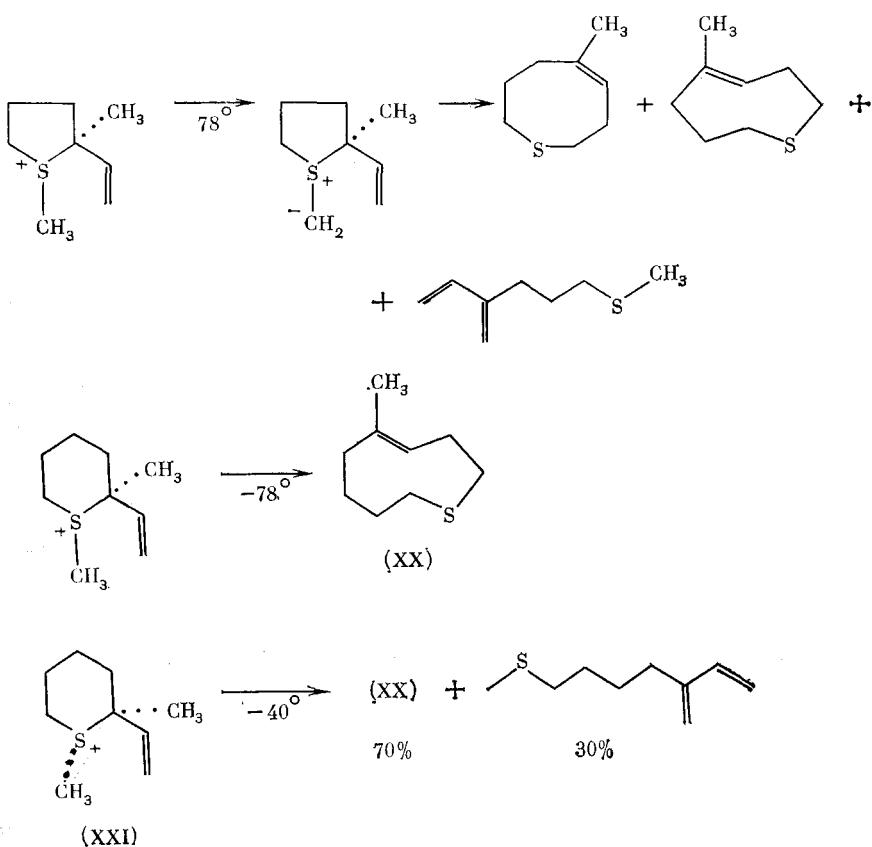
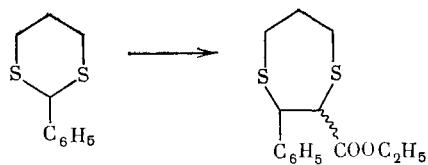


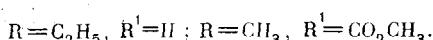
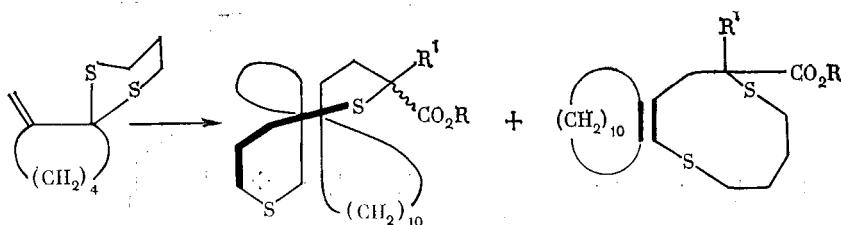
Схема 3



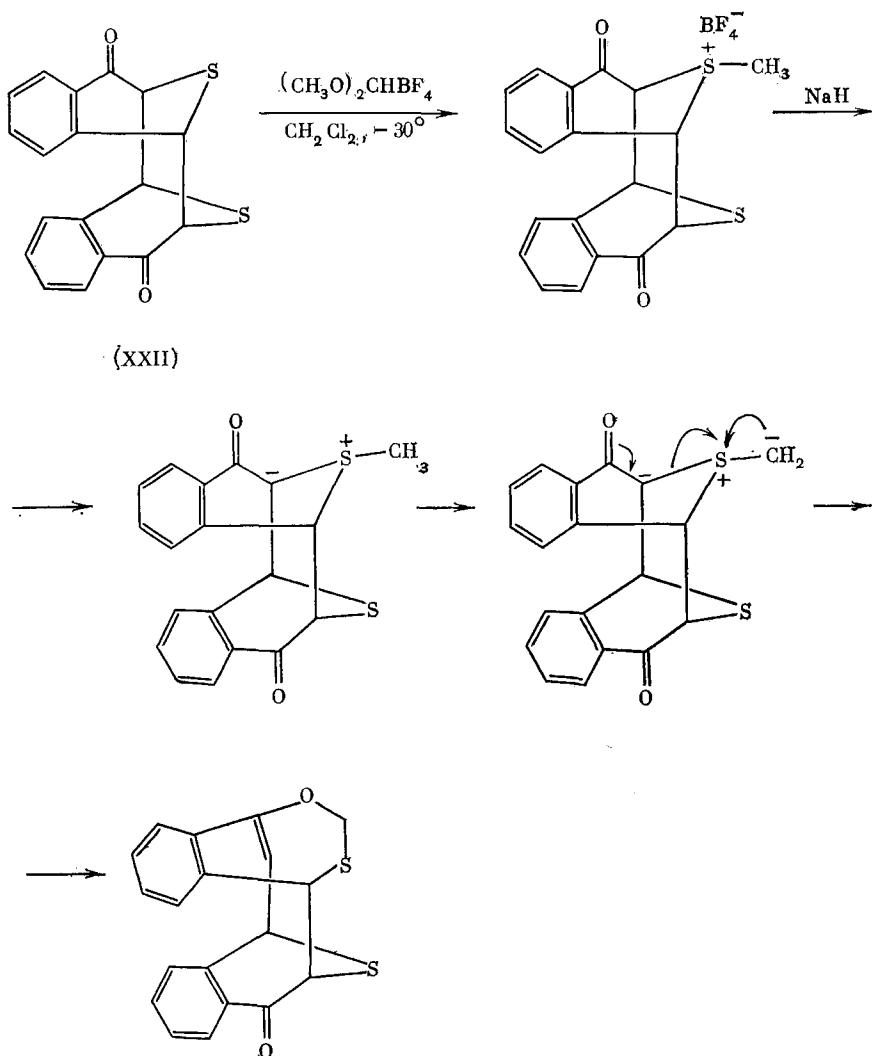
Диастереомерное отношение для продукта внедрения составляет 15, преобладает изомер, где фенил- и карбэтоксигруппа находятся в *транс*-положении.



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

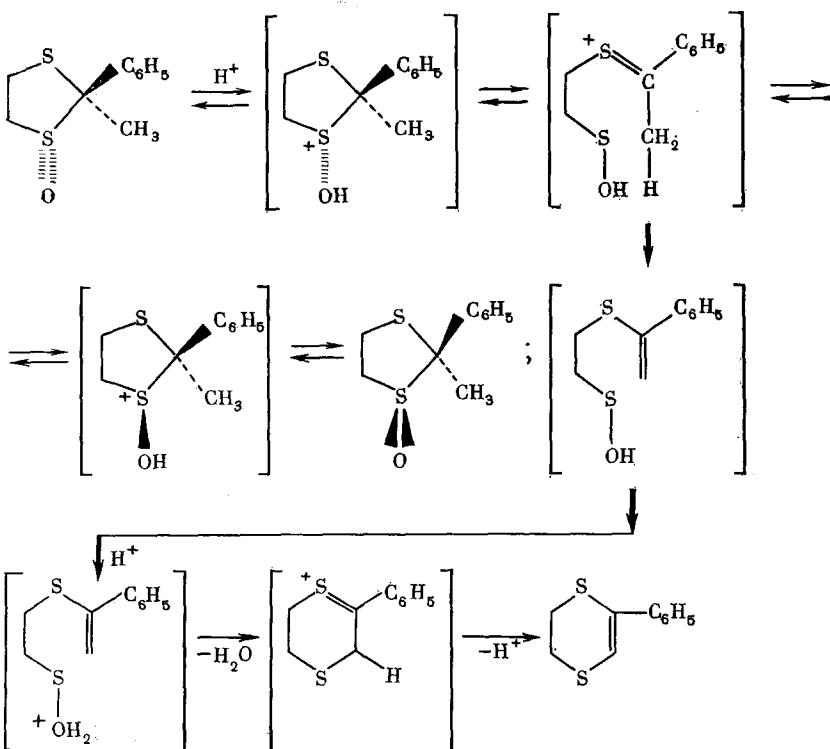


При [2,3]-сигматропной перегруппировке «полуароматического» биссульфида (XXII) расширение кольца произошло в результате вхождения атома кислорода [94]:

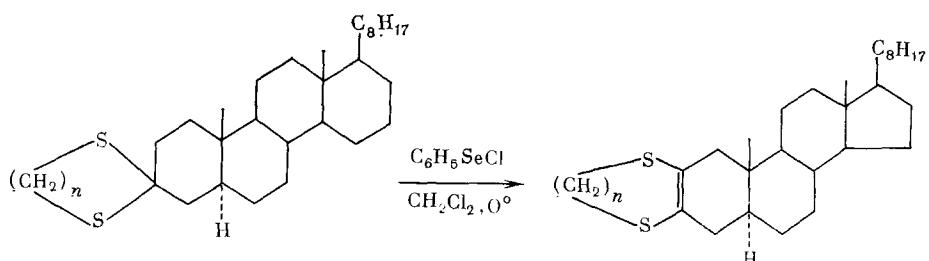


2,5-Ди(хлорметил)тиолан при нагревании необратимо изомеризуется в 2-хорметил-5-хлортиан, аналогичная изомеризация наблюдается при нагревании водно-ацетонового раствора 2,5-ди(гидроксиметил)тиолана, а также при окислении 2,5-ди(хлорметил)тиолана гидроперекисью трет-бутила в присутствии  $\text{MoCl}_5$  [31].

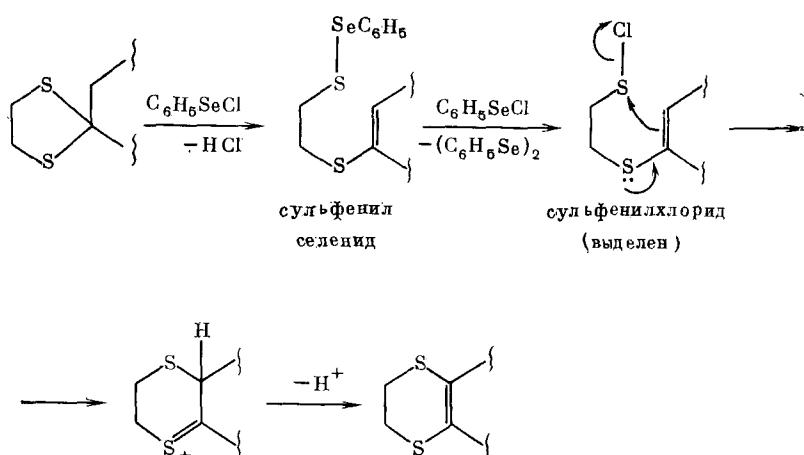
Как *цикло*-, так и *транс*-2-метил-2-фенил-1,3-дитиоланмонооксиды при действии уксусного ангидрида или *n*-толуолсульфокислоты с количественным выходом превращаются в 2-фенил-1,4-дитиациклогексен [95]. Реакция расширения кольца нестереоспецифична. При начальном протонировании *n*-толуолсульфокислотой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



Расширение кольца 1,3-дитиоланов и 1,3-дитианов происходит при действии фенилселенилхлорида [96]. Эту реакцию применили для синтеза стероидальных дигидро-1,4-дитиинов и дигидро-1,4-дитиепинов:

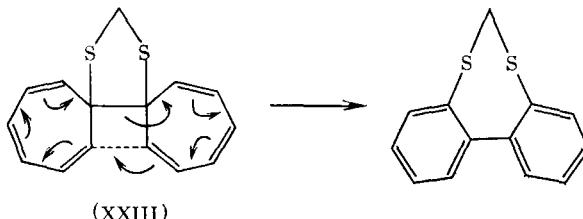


Реакция протекает с участием катионного интермедиата:

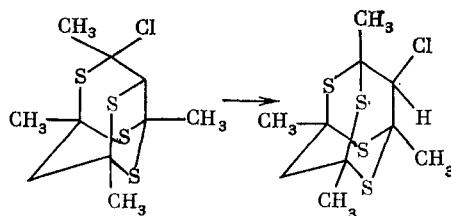


Диспиродитиолан (XXIII) медленно перегруппировывается при комнатной температуре [97]; при этом в разрешенном орбитальной симметрией

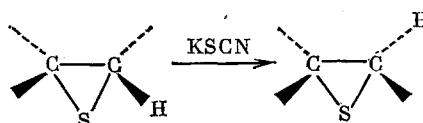
[7,7]-сигматропном сдвиге участвуют 14 электронов:



При действии  $\text{HCl}$  в эфире и при хранении происходит скелетная изомеризация производного тетратиагомоадамантана (соединения (XXIV)) с расширением одного из циклов, сужением другого и образованием производного тетратиаадамантана [32]:



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



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

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

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

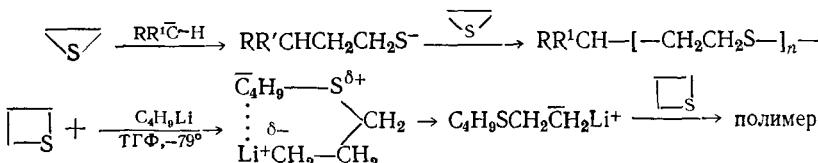
2-Метилтииандан над  $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  претерпевает изомеризацию в 3-метилтииандан на 20%; процесс, возможно, протекает с участием карбактиона [102].

## 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).

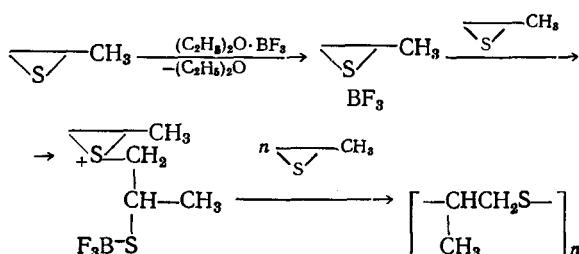
При анионной полимеризации циклических сульфидов первичный продукт конденсации обладает более высокими нуклеофильными свойствами, нежели исходный нуклеофил [2, 104], например:



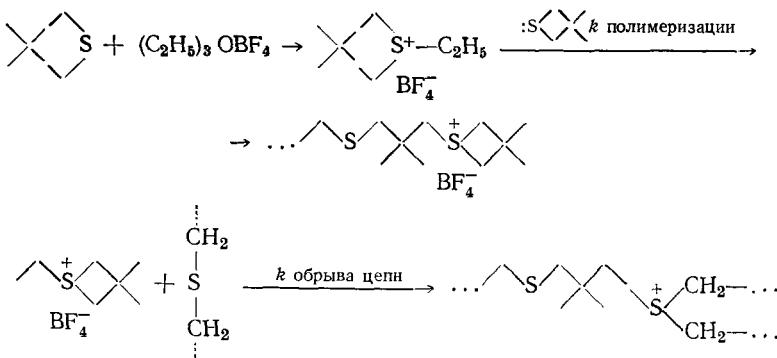
При анионной полимеризации тиiranов и тиетанов используют разнообразные инициаторы, например, этиллитий, этилтиолат лития, 1,4-дилитио-1,1,4,4-тетрафенилбутан [105], калиевые комплексы ароматических нитрилов и кетонов [106]. Такие же инициаторы используют при получении блок-сополимеров диенов с тиiranами и тиетанами [107, 108].

4-Амино-1,2-дигидиолан полимеризуется при нагревании его растворов в хлороформе [109].

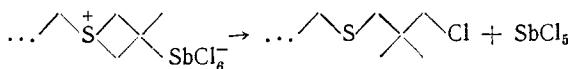
Катионная полимеризация тиiranов и тиетанов обычно инициируется оионными соединениями и протекает через образование цвиттер-иона [104]:



В качестве катализатора полимеризации тиiranов и тиетанов используют триэтилоксонийборфторид [110—114], а также 1-этил-3,3-диметилтиетанийборфторид [110], триэтилоксонийгексахлорантимонат [115], триэтилоксонийгексафторфосфат, хлорную кислоту и метилфторсульфонат [116]. Кинетика и механизм катионной полимеризации тиетанов подобны приведенному выше [114] — рост цепи происходит вследствие нуклеофильной атаки мономера, направленной на  $\alpha$ -углерод циклического сульфониевого иона. Полимеризация останавливается вследствие реакции между реакционноспособным концом цепи и атомом серы уже образовавшейся цепи, причем получается ненапряженный сульфониевый ион, неспособный реинициировать полимеризацию:



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

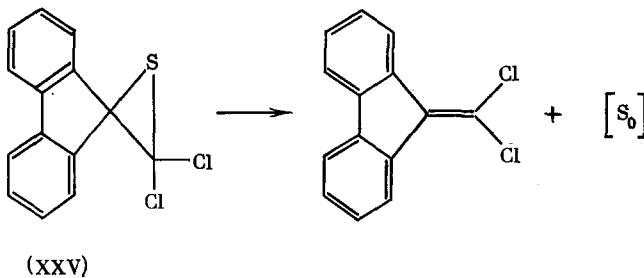


2-(N-Карбазолил)тииран при действии соляной, серной и фосфорной кислот превращается в олигомеры; при взаимодействии с адииновой, себациновой или фталевой кислотами образуются олигоэфиры, перспективные в качестве пленкообразующих для бессеребряной записи информации [117].

## VII. ТЕРМОЛИЗ И ФРАГМЕНТАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

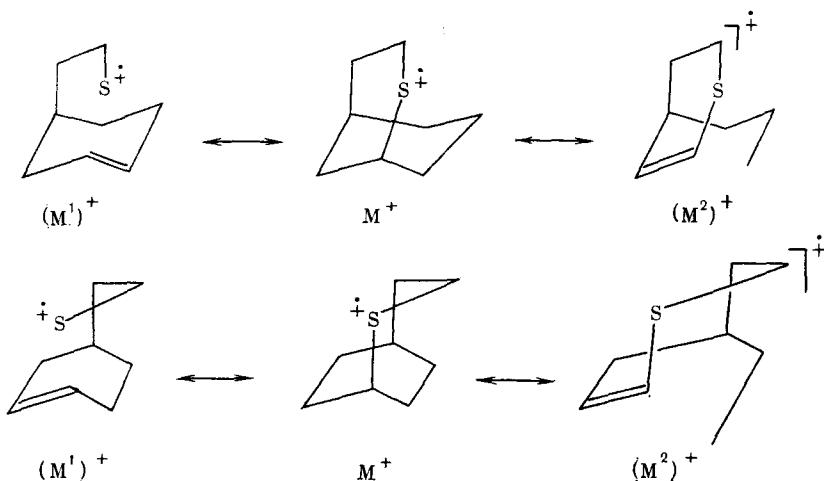
Глубокое изменение углеродного скелета тиациклоалканов может происходить при их термолизе, а также в условиях масс-спектрометрии (фрагментация при действии электронного удара; не исключено также влияние нагрева образца).

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

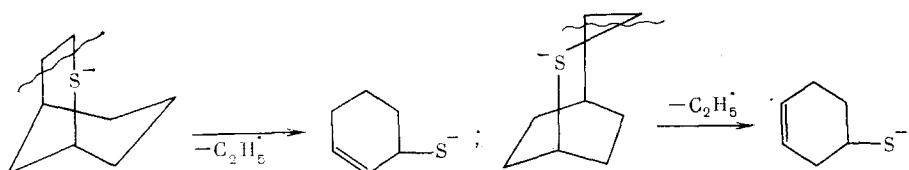


Масс-спектрометрическое исследование алкилзамещенных тиоланов и тианов показало [120], что устойчивость молекулярных ионов  $\beta$ -алкилтиоланов выше, чем у их  $\alpha$ -изомеров, причем основным процессом распада  $\alpha$ -алкилтиоланов является выброс из молекулярного иона алкильного радикала целиком. В случае  $\beta$ -алкилтиоланов основным направлением распада является элиминирование лишь части алкильного заместителя с сохранением одной группы  $CH_2$  в составе заряженного тиоланиевого фрагмента. В  $\alpha$ - и  $\beta$ -тианах алкильный заместитель элиминируется преимущественно целиком, а  $\gamma$ -алкилтианы ведут себя подобно  $\beta$ -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-уреидотианов 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 тиабициклоонанов, 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 переходном состоянии  $(M^1)^+$ ,  $(M^2)^+$ :



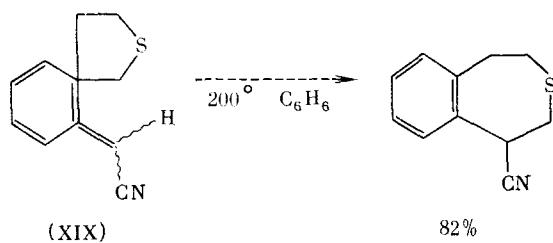
При распаде молекулярных отрицательных ионов происходит разрыв связей C—C (в месте сочленения) и C—S с локализацией отрицательного заряда на атоме серы:



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

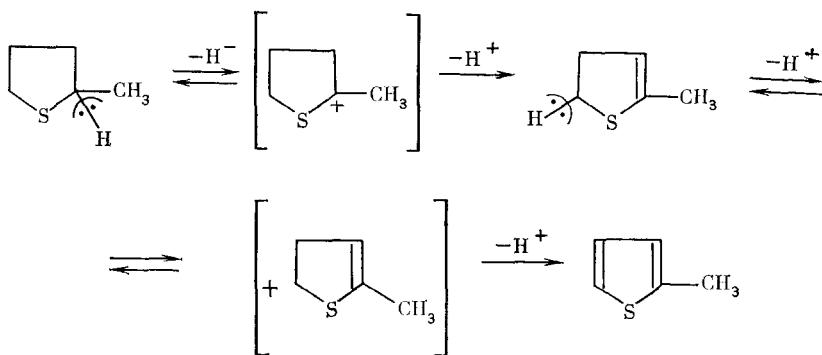
Фрагментация 1,3-дитиолана при электронном ударе рассмотрена в [124], на основании потенциалов появления иона  $[C_2H_5S]^+$  получено значение теплоты образования свободного радикала  $CHS^\cdot$ , равное 63 ккал/моль.

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

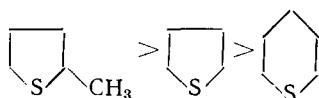


### VIII. ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Тиолан, 2-метилтиолан и 2-метилтииандан 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:

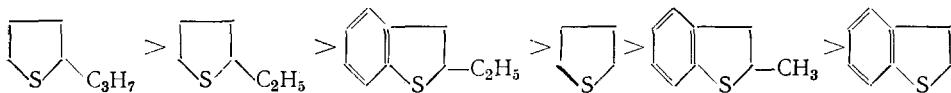


2-Метилтиолан дегидрируется легче незамещенного, что связано с большей гидридной подвижностью атома водорода. Она убывает в ряду [126]:



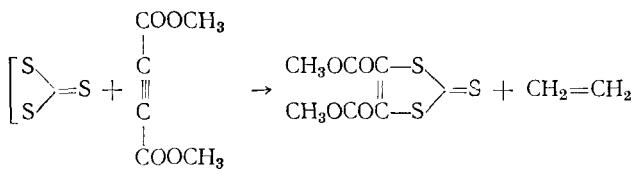
Используя циклические сульфиды как доноры гидрид-иона в реакции ионного восстановления карбкатионов можно получить продукты их дегидрирования: из тиана — 2-метилтиофен (реакция сопровождается изомеризацией) [127], а из 2-метилтииандана — 2-метилтиианден, выход (по ГЖХ) 87% [128].

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

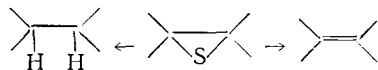


Уместно отметить, что, по спектрам ЭПР свободных радикалов, образующихся в результате отщепления водорода, протоны, находящиеся в  $\alpha$ -положении к атому серы в тиолане, тиане и 4-трит-бутиане не эквивалентны [130].

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



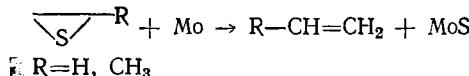
Гидродесульфурирование тиiranов приводит к алканам; иногда реакция останавливается на образовании олефинов:



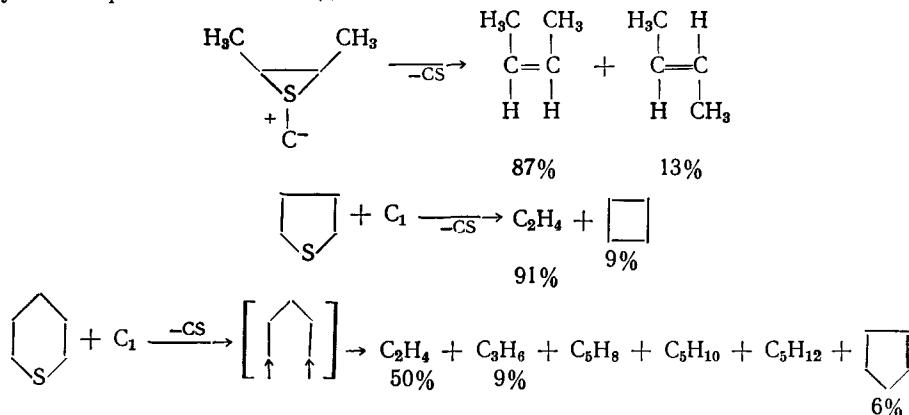
Различные методы гидродесульфурирования изучались [132] на алкилтиранах: додецилтиране, 2-метил-2-нонитиране, 2,3-диоктилтиране и 2,2-диметил-3-декилтиране. Под действием скелетного никеля или лития с этиламидом при низкой температуре монозамещенные и 2,3-дизамещенные тиiranы дают алканы. Десульфурирование три- и тетразамещенных тиiranов останавливается на образовании олефинов. При действии цинка в уксусной кислоте или трибутилоловогидрида образуются только олефины, причем реакция региоселективна, но не полностью стереоселективна. Восстановление действием  $P_2I_4$  в ДМФ высокое.

костереоселективно и приводит к олефинам, имеющим такую же конфигурацию, как исходный тиiran. Однако и первые два метода можно использовать для получения олефинов, если вести реакцию при нагревании. Выходы по всем методам высокие.

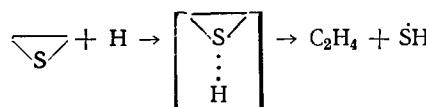
При действии металлического молибдена на циклические сульфиды степень десульфурирования уменьшается с понижением напряжения кольца [133]. В случае тиирана и 2-метилтиирана получены соответствующие алкены с выходами 132 и 119%, считая на испаренный молибден.



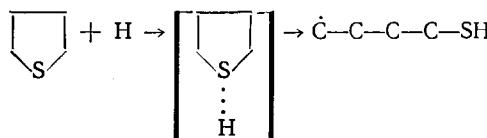
Из тиетана образуется пропилен и немного циклопропана. Предполагают, что либо за счет одновременного разрыва обеих связей C—S образуется бирадикал, либо реакция протекает с участием  $\pi$ -аллильного интермедиата. Прибавление тетраэтилтиурамдисульфида повышает выход пропилена до 77%. В случае тиолана образуется главным образом водород и сложная смесь продуктов с  $C_1$ — $C_4$ , в том числе 15% бутантиола. При взаимодействии циклических сульфидов с парами углерода (образуются из угольных электродов в пламени вольтовой дуги) идет десульфуризация [134]. Процесс протекает через промежуточный илид, образующийся при взаимодействии электрофильного атома углерода и свободной пары электронов атома серы. CS полимер образуется в результате разложения илида:



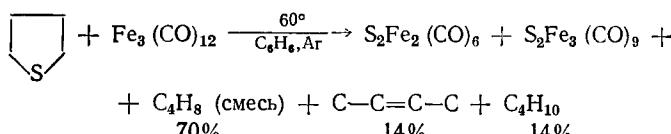
При восстановлении тиирана водородом под давлением [135] образуется этилен, атом серы элиминируется в виде одновалентного радикала:



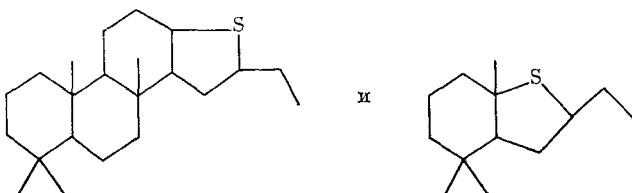
В случае тиолана наиболее вероятно образование меркаптобутильного радикала, в этом случае происходит разрыв связи C—S [135]:



При десульфурировании тиолана действием трижелезо-додекакарбоната реакция протекает через стадию сернистых карбонильных кластеров [136]:

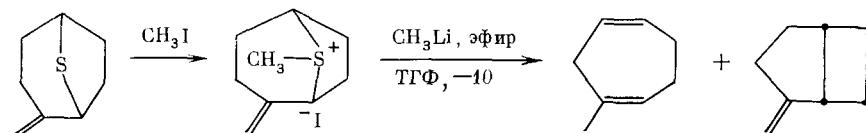


Гидродесульфурирование полиметилтиоланов и полиметилтианов на промышленном платиновом катализаторе АП-56 при 350° протекает без разрушения углеродного скелета и может быть использовано для исследования нефтяных сульфидов, находящихся в бензиновых фракциях [137]. Несмотря на то, что гидродесульфурирование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



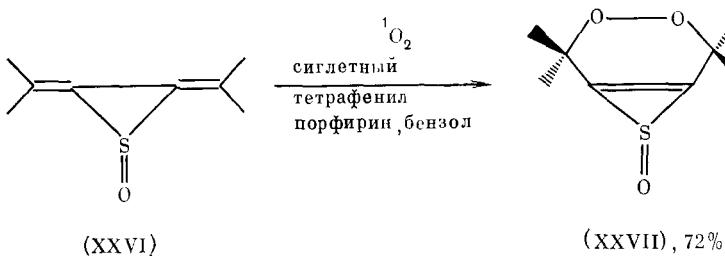
При синтезе грамицидина десульфуризация 1,3-дитианов происходит при действии двуокиси свинца и трехфтористого бора в метаноле [37] (см. выше).

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

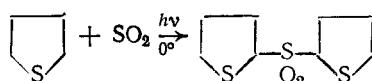


## IX. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СУЛЬФИДОВ

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



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



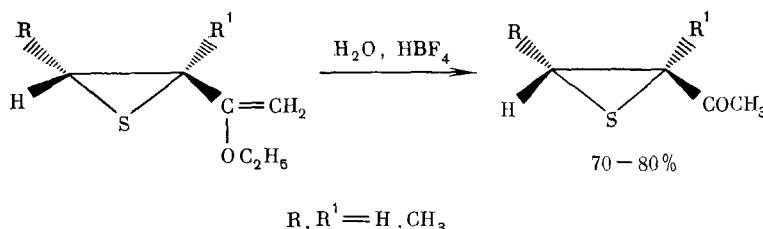
Метиленирование тиетанов, тиоланов и тианов с помощью диазометана при УФ-облучении приводит к алкилтиациклоалканам [143]; реакция была использована для идентификации циклических сульфидов путем ГЖХ.

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

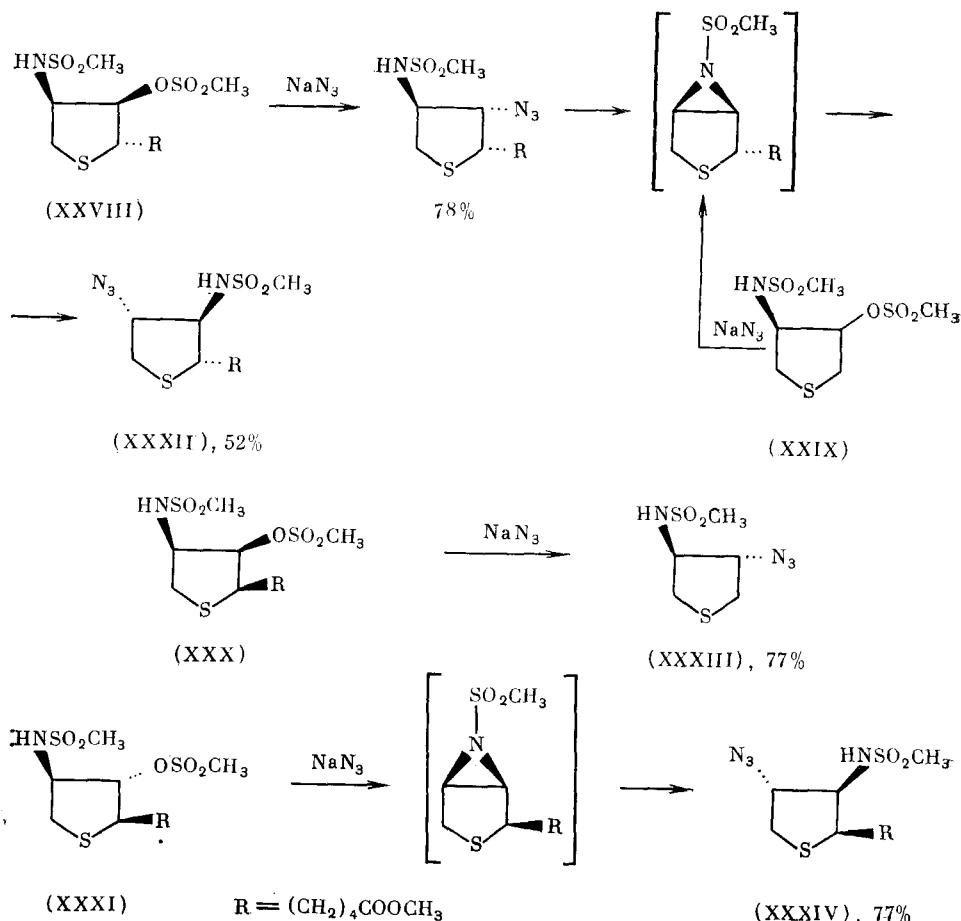
## Х. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

В реакциях функционализации особый интерес представляет стереохимический аспект исследования.

При кислотном гидролизе этоксивинилтииранов в ацетилтиираны конфигурация сохраняется [145]:

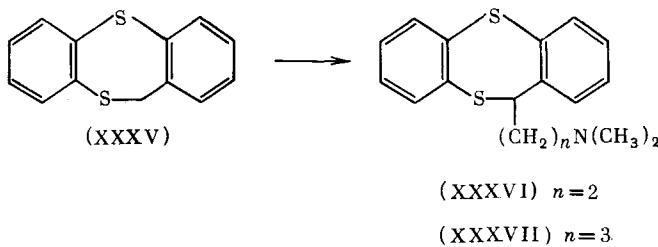


Реакция четырех стереоизомеров 2,3,4-замещенных тиоланов (XXVIII)–(XXXI) с азидом натрия [146] приводит к образованию только *транс*-3,4-замещенных (XXXII)–(XXXIV). Следовательно, реакция *цикло*-3,4-замещенных тиоланов протекает с обращением конфигурации при C(3), а реакция *транс*-3,4-замещенных идет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



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

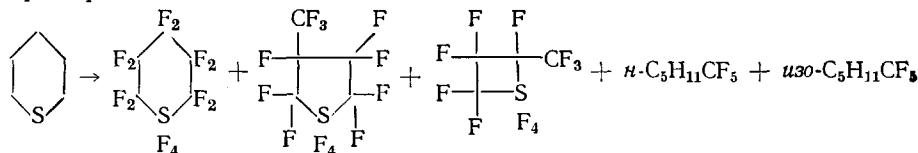
соединения с 2-диметиламиноэтилхлоридом или с 2-диметиламинопропилхлоридом дает соединения (XXXVI) или (XXXVII) (выделены в виде кислых оксалатов), обладающие антирезерпиновой активностью:



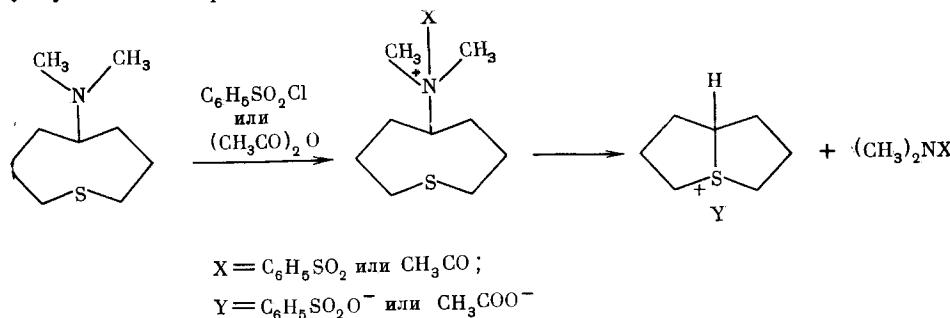
Цианэтилирование метилтианонов-4 протекает различно, в зависимости от положения заместителя [148]. 2-Метилтианон-4 дает только 2-метил-5-(2-цианоэтил)тианон-4; 2,2-диметилтианон-4 — только 2,2-диметил-5,5-ди(2-цианоэтил)тианон-4, а 3-метилтианон-4 — как 3-метил-3(2-цианоэтил)тианон-4, так и 3-метил-3,5-ди(2-цианоэтил)тианон-4.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

Тиолан, тиан и тиепан при действии N-хлорсукцинимида в бензole (при 20—25°) образуют соответствующие  $\alpha$ -хлортиациклоалканы [149].

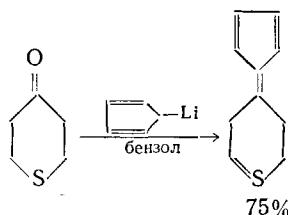
При электрохимическом фторировании тиолана, 2-метилтиолана и тиана в безводной HF при 5—6° [150] происходит полное фторирование, например:



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

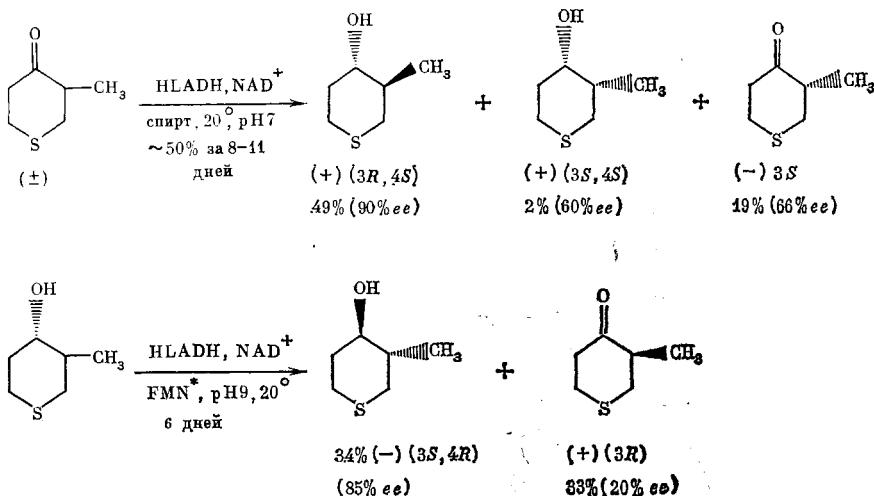


В синтетических целях используют реакции кетогруппы тиациклоалканов; например [152], Li-цикlopентадиен реагирует с тианоном-4:



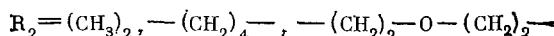
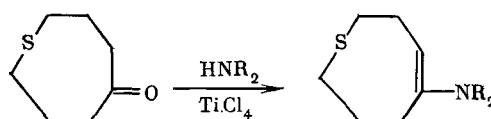
Восстановление кетогруппы в тианонах-4 с использованием энзима — алкогольдегидрогеназы из печени лошади (HLADH), в присутствии коэнзима — производного никотинамида ( $NAD^+$ ) идет с высокой стерео- и

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

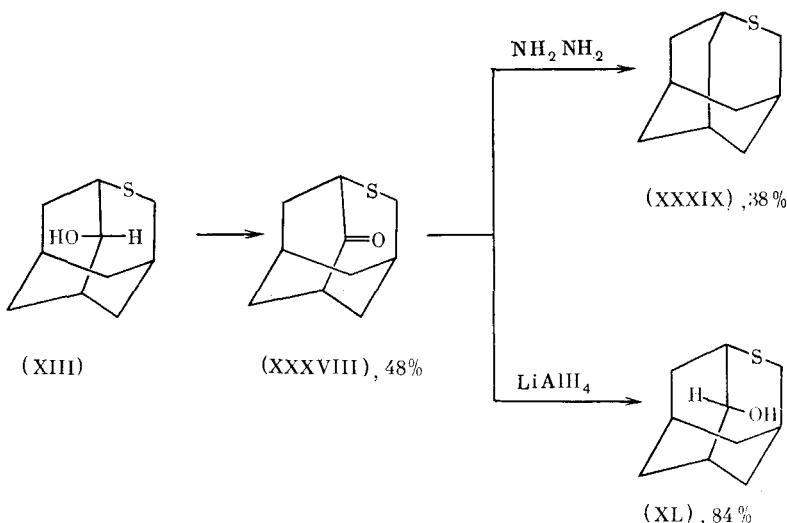


\* FMN — флавинмононуклеотид (рециклирующий агент)

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

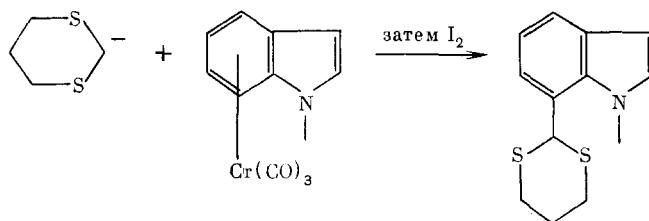


Восстановление 2-метил-1-тиадекалонов и 2-метил-1-тиагидринданонов гидразингидратом приводит к смесям стереоизомерных 2-метил-1-тиадекалинов или 2-метил-1-тиагидринданов; стереоизомеры разделяют хроматографически [155]. Этим же способом восстанавливают [39] до 4-тиагомоадамантана (XXXIX) 4-тиагомоадамантан-2-он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



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

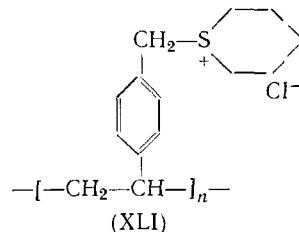
Нуклеофильная атака 2-литий-1,3-дитиана направляется в положение 7 π-индолхромтрикарбонила и образуется с высоким выходом 7-замещенный индол [156]; π-комплексы хрома разлагают иодом:



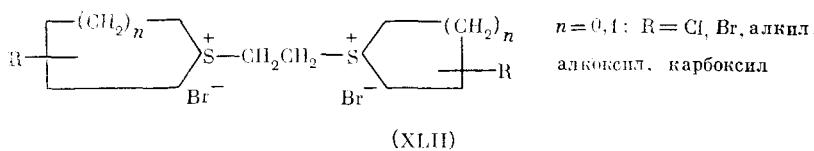
## XI. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

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

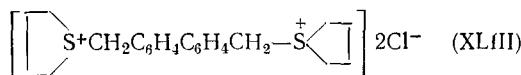
Галогениды хлорбензилтиолания и хлорбензилтиания образуются при взаимодействии циклических сульфидов с хлорбензилгалогенидами в нитрометане (выходы сульфониевые солей 43—72%) [157]. Полученные аналогично галогениды винилбензилтиания и винилбензил-(3-пентил)-тиолания служат мономерами для получения полимеров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



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



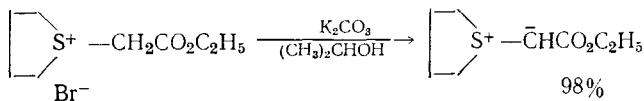
в качестве фунгицидов и средств против фитопатогенных микробов; соли получают из этилендигалогенида и циклического сульфида в ДМФ при 75°. *bis*-Сульфониевую соль (XLIII) получают [160]



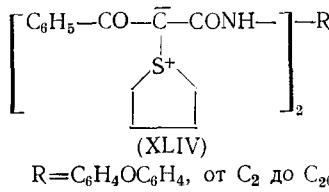
нагреванием тиолана и 4,4'-*bis*(хлорметил)бифенила в концентрированной соляной кислоте при 65°, выход 98%. Соли такого типа, в том числе полученные из тиана и тиепана [160], служат полупродуктами для получения красителей.

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

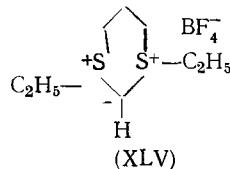
илиды, например [161]:



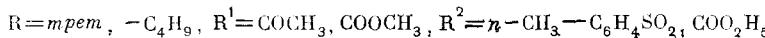
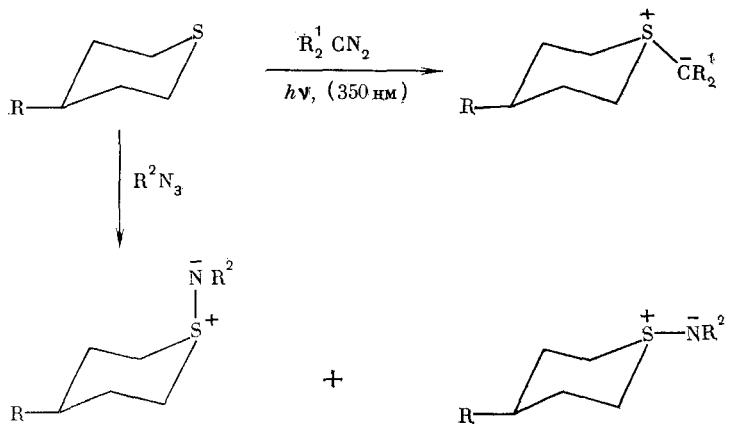
Илиды типа XLIV используют как сшивающие агенты для карбоксилсодержащих полимеров [163]:



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



Лишь один сульфоний-илид образуется при взаимодействии 4-*тет*-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.

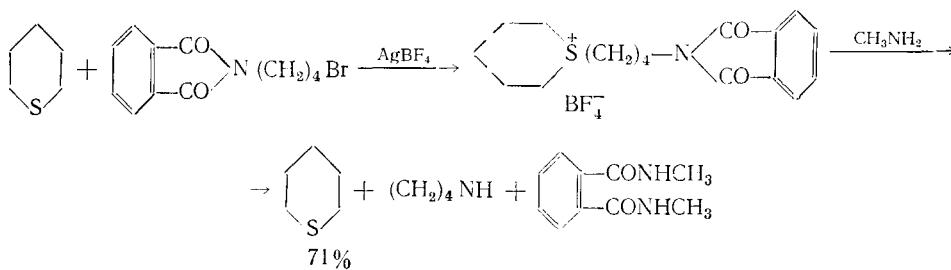
Конформационный анализ солей метилзамещенных *цис*-1-тиониабицикло [4.3.0] nonана выполнен в работе [167].

Измерена [168] конформационная энергия равновесного перехода между аксиальной и экваториальной формами в гексафторфосфатах и перхлоратах 1-метилтиана, 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- trimетилтиана, 4-*тет*-бутилтиана. Для этих солей она невелика (0,0—0,3 ккал/моль). Алкилированием соответствующих

сульфидов получены также борфториды 1-фенил- и бензилтиания, дистереомерные 4-*тет*-бутил- и 2,6-диметил-1-бензилтиания, перхлораты 4-*тет*-бутил-1-тилиания, гексафторфосфаты и перхлораты 1-метил-*цик*- и *транс*-тиадекалиниев [168].

С использованием сульфониевых солей дейтериируют тианы [169]: получают подметилаты, затем кислые  $\alpha$ -атомы водорода подвергают дейтерообмену (катализ основаниями в растворе  $D_2O$ ), снова выделяют сульфониевую соль и после ее сухой перегонки получают дейтерированый тиан.

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



Предложен [171] способ получения перхлоратов 4-гидроксиарилтиониациклоалканов 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-гидроксифенилтиолания, кроме того, существует вилочная водородная связь, образованная гидроксилом другого катиона и двумя кислородными атомами из двух других анионов [174].

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

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-дигидроксифенилтиониациклоалканов с хорошими выходами (как правило, 60—100%). В перхлорате 2,5-дигидроксифенилтиолания группа OH, находящаяся в положении 5 катиона, связана водородной связью с атомом кислорода аниона [179]. В гидрате хлорида 2,5-дигидроксифенилтиолания [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].

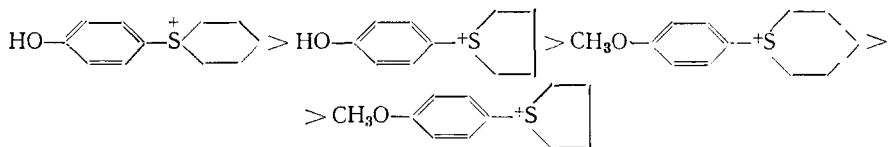
Нефтяные сульфиды, полученные из средних фракций нефти, были превращены путем конденсации с *n*-бензохиноном и соляной кислотой в хлориды 2,5-дигидроксифенилтиониациклоалканов (выход до 75%) [181]. Конденсацией тиациклоалканов с антрахинонами по методу [177] получены сульфониевые соли — водорастворимые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

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

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



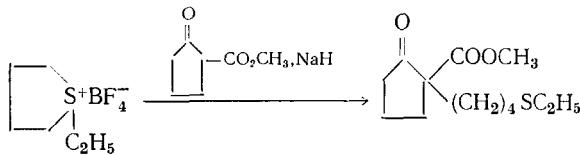
Относительная прочность гетероциклов в катионах перхлоратов сульфона убывает в последовательности [185]:



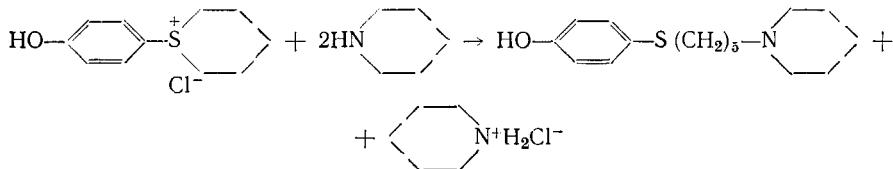
При взаимодействии солей *n*-метоксифенилтиониациклоалканов с водным или метанольным раствором едкого калия получают  $\omega$ -гидрокси-,  $\omega$ -метокси- или  $\omega$ -хлорзамещенные бутил- или амил-*n*-метоксифенилсульфиды с препаративными выходами (60—86%) [185].

При действии *трет*-бутилата калия в ДМСО перхлорат фенилтиолания распадается на фенилвинилсульфид и этилен, а перхлорат фенилтиания дает 100% продукта  $\beta$ -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  $\beta$ -элиминирования и  $\alpha$ -замещения; в случае соли тиания последний преобладает [183].

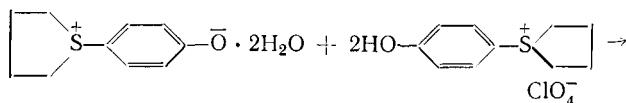
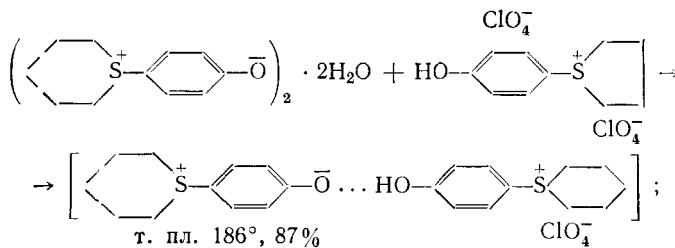
Циклические сульфониевые соли были использованы для С-алкилирования  $\beta$ -кетоэфиров [186], например:

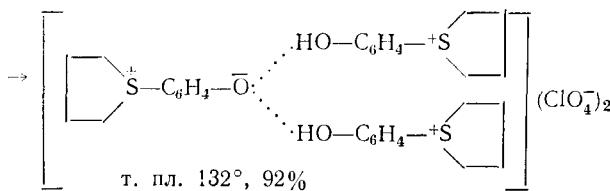


При взаимодействии солей арилтиониациклоалканов с аминами происходит разрыв связи C—S и присоединение амина; эта реакция представляет собой простой одностадийный метод получения  $\omega$ -аминоалкиларилсульфидов и их солей, например [187, 188]:



Соли *n*-гидроксифенил-1-тиолания 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*-оксифенилтиониациклоалканов; при этом получаются устойчивые кристаллические полисульфониевые соли со сложными катионами, которые образованы с участием водородных связей [189, 190]:





Олигомеры из *n*-(1-тиоланио)фенолята с фрагментом  $[\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{---OC}_6\text{H}_4]$  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. Карапурова Е. Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970.
2. Фокин А. В., Коломиц А. Ф. Химия тиранов. М.: Наука, 1978.
3. Vedeis E., Kraft G. A. //Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 2857.
4. Карапурова 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., Карапурова Е. Н., Крапивин А. М., Гальперн Г. Д. //Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1732.
7. Schmidt D. L., Heeschen 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. Улендесева 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., Карапурова 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. Hinsta 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. Moureldin N. A., McConnell W. B., Lee D. G. //Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 2113.
31. Толстиков Г. А., Кантюкова Р. Г., Спирюхин 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., Карапурова Е. Н., Гальперн Г. Д., Вульфсон С. Г.*//Химия гетероциклических 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., Емекеев 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. *Лукъянца 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 гетероциклических соединений. 1983. С. 776.
48. *Кулев 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., Кнуянц И. Л.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2588.
50. *Беккер Р. А., Попкова В. Я., Кнуянц 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 гетероциклических 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: Зиннатне, 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., Kishimoto 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. *Fujihara 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. *Okiyama T., Fueno T.*//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4224.
70. *Klabunde K. J., White C. M., Efner H. F.*//Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1778.
71. *Buynak J. D., McKenzie G. N., Jacthav K. P.*//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 1828.
72. *Копылова Б. В., Яшкина Л. В., Карапетьян 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., Rodriguez 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. *Юскович А. К.*//Автореф. дис. ... уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
83. *Джамалов С. К., Вагабов М. В., Викторова Е. А., Карабанов 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. //ХIII научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефлей. Тез. докл. Рига: Зинаитне, 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., Horii 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., Gorski 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., Белоносская Г. П. //Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 150.
104. Белоносская Г. П. //Автoref. дис. ... докт. хим. наук. Л.: Ин-т высокомолекул. соединений, 1975.
105. Kammereck 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., Лопотинский В. П., Горбатенко Н. Д. //Материалы Менделеевской межвузовской конф. Секция физ. и орган. химии. Томск. 1984. С. 90; РЖХим. 1984. 7C356ДП.
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 гетероциклических 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 гетероциклических соединений. 1984. С. 455.
123. Галкин Е. Г., Вырыпаев 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. //Автoref. 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 гетероциклических 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., Карабанов 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., Hanpu 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., Кнугтов В. И.*//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1484.
145. *Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Стасевич Г. З. и др.*//Химия гетероциклических 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 нефлей. 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 гетероциклических 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 гетероциклических 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., Волынский 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., Десятрова 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 гетероциклических соединений. 1978. С. 1032.
186. *Garst M. E., McBride B. J., Johnson A. T.*//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 8.

187. Карапурова Е. Н., Бобруйская Т. С., Гальперн Г. Д. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1975. С. 759.
188. Карапурова Е. Н., Бобруйская Т. С., Сахарова С. Н.//XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефлей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛССР, 1984. С. 196.
189. Карапурова Е. Н., Барыкина Л. Р., Бобруйская Т. С. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1980. С. 1050.
190. Карапурова 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. Р. 2951.
192. Пат. 3723386 США (1973)//С. А. 1971. В. 75, 64584.
193. Пат. 3767622 США (1973)//С. А. 1971. В. 75, 64584.
194. Пат. 2240254 ФРГ//С. А. 1973. В. 78, 125966.
195. Пат. 464217 Австралия//РЖХим. 1976. 24T617.
196. Kresta J. F., Shen C. S., Lin J. S., Frish K. C.//IUPAC Macro Mainz XXVI Int. Symp. 1979. Prepr. Short Commun. Р. 188; РЖХим. 1980. 20C199.
197. Kresta J. E., Hsich K. H., Shen C. S., Frish K. C.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1980. V. 21. Р. 72; РЖХим. 1980. 20C200.
198. Пат. 2434594 ФРГ//С. А. 1976. В. 84, 5824.

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