

УДК 547.732.569.1

© 1991 г.

ТИОФЕНТИОЛЫ*

Ульев М. В., Штефан Е. Д., Введенский В. Ю.

Обобщены и систематизированы новые данные в области химии тиофентиолов. Рассмотрены методы синтеза тиофентиолов, их нуклеофильные и радикальные реакции, ряд других свойств.

Библиография – 78 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2528
II. Синтез тиофентиолов	2528
III. Физические свойства	2531
IV. Реакции тиофентиолов	2532

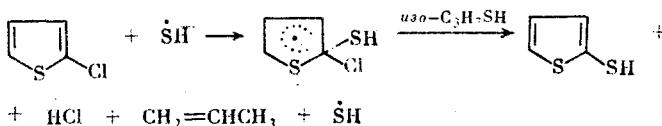
I. ВВЕДЕНИЕ

Тиофентиолы являются высокореакционноспособными веществами, широко используемыми в органическом синтезе. Со времени опубликования предыдущего обзора [1] получил свое дальнейшее развитие целый ряд принципиальных вопросов химии этого класса соединений. Особенно следует отметить новые методы синтеза, радикальные реакции тиофентиолов, а также недавно открытую реакцию их автотирилования. Реакционная способность различных тиофентиолов представляет также значительный практический интерес, так как они могут найти широкое применение в синтезе лекарственных препаратов, биологически активных и душистых веществ, а также полимеров и «органических металлов».

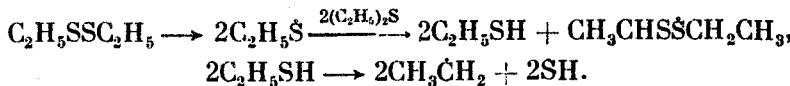
II. СИНТЕЗ ТИОФЕНТИОЛОВ

Наиболее перспективным, в том числе и для промышленного производства, является способ получения тиофентиолов, основанный на реакции галогентиофенов с сероводородом или низшими алкантиолами в газовой фазе [2]. Реакция протекает по радикальному механизму. Установлено, что при использовании алкантиолов 2- и 3-тиофентиолы образуются с более высоким выходом, чем при использовании H_2S , что обусловлено меньшими величинами энергии связи C–S в тиолах (на 25–30 ккал/моль) по сравнению со связью S–H в сероводороде. Так, реакция 2-хлортиофена с изопропантиолом при $540^\circ C$ в кварцевой трубке дает 2-тиофентиол с выходом 23,6% [3].

* Отмечен третьей премией на конкурсе обзоров, организованном секцией № 4 «Органический и элементоорганический синтез» Межведомственного научно-технического совета по приоритетным направлениям химической науки и технологии.

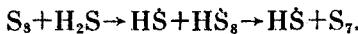


Вместо алкантиолов в реакции можно использовать диалкилдисульфины, при термолизе которых также образуются сульфидрильные радикалы:

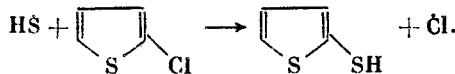
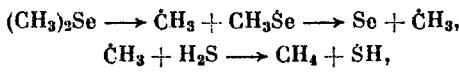


Выход 2-тиофентиола, полученного данным способом, составляет 36,4% [4].

Низкий выход тиофентиолов при высокотемпературной реакции галогентиофенов с сероводородом объясняется их термической неустойчивостью, а также образованием в ходе радикального процесса ряда побочных продуктов, из которых преобладает ди(2-тиенил)сульфид. Показано, что последний при термолизе, а особенно при гидротиолизе в жидкой фазе при 180° С в присутствии избытка серы дает 2- и 3-тиофентиолы с выходом 29,9 и 12,6% соответственно [5, 6]. В тех же условиях и с близкими выходами тиолов протекает гидротиолиз бис(2-тиенил)дисульфида [7]. Элементная сера играет роль дополнительного источника радикалов, как за счет взаимодействия с сероводородом, так и за счет разрыва цикла S₈.

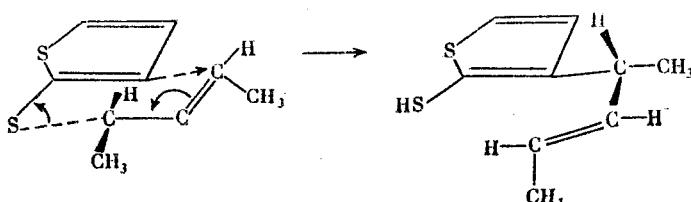


Установлено [8], что добавка диметилселенида, легко распадающегося на радикалы при температуре выше 300° С, увеличивает выход тиолов в реакции 2-хлортиофена с сероводородом:



Максимальный выход 2-тиофентиола составляет 31,1%.

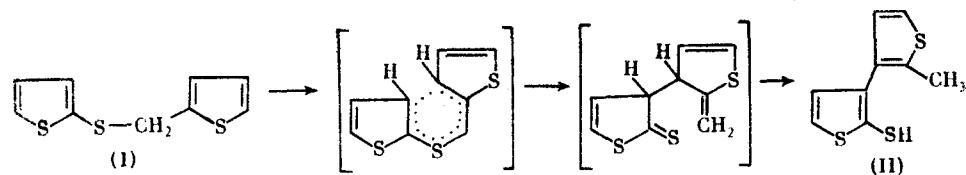
Аписимовым А. В. с сотр. [9, 10] изучена тио-Кляйзеновская перегруппировка различных тиенилсульфидов в замещенные тиофентиолы при нагревании в различных растворителях. На примере [−]-S-транс-(пент-3-ен-2-ил)-2-тиенилсульфида показано, что перегруппировка происходит с сохранением оптической активности. На основании этого реакция была классифицирована как согласованный 3,3-сигматронный сдвиг [11].



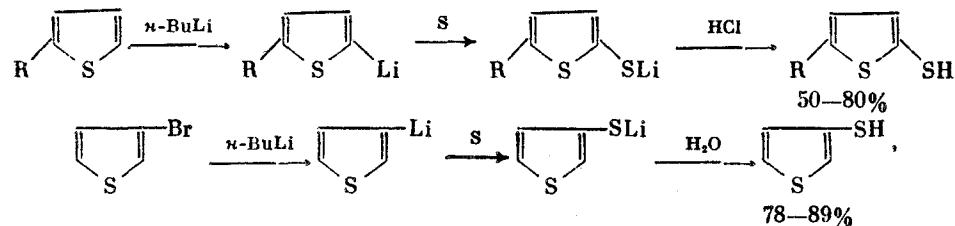
Для случая перегруппировки аллил-2-тиенилсульфида квантовохимический расчет [12] показал, что устойчивыми являются «открытые» кон-

формации сульфида и тиола со значительным удалением реакционных центров. На основании этого сделано предположение, что скорость процесса будет определяться, в основном, энергетикой конформационных превращений, а также энтропийными факторами.

Тио-Кляйзеновская перегруппировка является перспективным методом синтеза биядерных гетероциклических тиолов [13]. Так, например, тенил-2-тиенилсульфид (I) и бензфурил-2-тиенилсульфид перегруппировываются соответственно в 3-(2-метил-3-тиенил)-2-тиофентиол (II) (31%) и 3-(2-метил-3-бензфурил)-2-тиофентиол (30%).



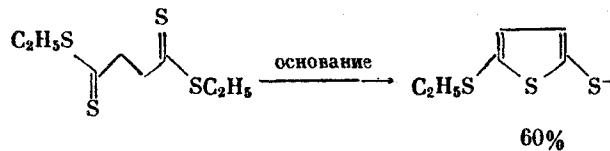
Наиболее распространенным в настоящее время способом препаративного получения тиофентиолов является литийорганический синтез [10].



где R=H, Me, Et, *tert*-Bu, *изо*-Pr и т. п. Таким же путем с выходом 86% получен 3,4,5-трихлор-2-тиофентиол [14].

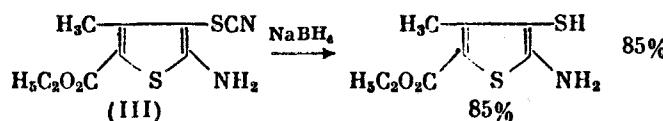
Для 3,4-тиофендитиола недавно предложен одностадийный метод получения [15], заключающийся в добавлении двух эквивалентов бутиллития к 3,4-дигалогенифену с последующей обработкой серным цветом и водой, в отличие от известного ранее двустадийного синтеза [16, 17].

Из других методов получения тиолов следует упомянуть циклизацию диэтилового эфира тетратиолятарной кислоты [18].

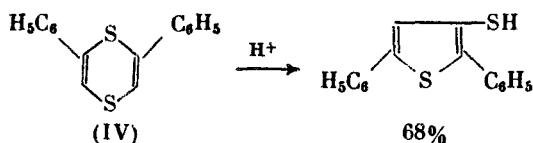


Реакция проводилась при охлаждении. В качестве катализатора использовался диацеталь диметилформамида, а также ряд третичных аминов.

2-Амино-3-тиофентиол (III) может быть получен восстановлением соответствующего тиенилтиоцианата борогидридом натрия или дитионитом [19]:



Замещенный 3-тиофентиол образуется при необычной кислотной перегруппировке дитиопида (IV) [20]. Реакция протекает при нагревании в запаянной ампуле в среде *o*-дихлорбензола при 180° С.



2-Тиофентиол можно получить восстановлением 2-тиофенсульфокислоты трифенилфосфином [21].

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В табл. 1 сведены физические свойства тиофентиолов, которые были описаны уже после опубликования предыдущего обзора.

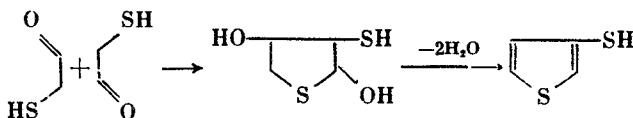
Таблица 1

Физические свойства тиофентиолов

R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	ЯМР ¹ H * δ, м. д.	Ссылки
SH	Cl	Cl	Cl	39,0–41,0	56/0,1	3,55 (c) [CDCl ₃]	[14]
SH	2-Метил-3-бензофурил	H	H	–	–	7,5–6,8 (м, 6H, аром., тиофен); 3,35 (c, 1H, SH); 2,3 (c, 3H, CH ₃) [CCl ₄]	[13]
SH	2-Метил-3-тиенил	H	H	–	–	6,5–7,3 (м, 4H, тиофен); 3,15 (c, 1H, SH); 2,27 (c, 3H, CH ₃) [CCl ₄]	[13]
SH	H	H	SC ₂ H ₅	–	125/0,3	1,26 (т, 3H, CH ₃); 2,78 (к, 2H, CH ₂); 3,57 (c, 1H, SH); 6,90 (c, 2H, 3-, 4-H) [CDCl ₃]	[18]
OMe	SH	H	SCH ₃	–	123–127/3	2,34 (c, 3H, SCH ₃); 3,0 (c, 1H, 4-H); 3,89 (c, OCH ₃); 6,68 (c, 1H, 4-H) [CCl ₄]	[37]
NH ₂	SH	CH ₃	CO ₂ Et	125–128	–	–	[19]

* В скобках указаны мультиплетность сигнала, его интегральная интенсивность (число протонов) и положение протона в молекуле.

В последнее время к тиофентиолам был проявлен значительный интерес как к компонентам запахов термически обработанных продуктов, искусственным ароматизаторам, а также исходным веществам для синтеза последних [22–34]. Хроматомасс-спектрометрическими и газохроматографическими методами показано, что в состав систем, обладающих запахом мяса, входят 2-тиофентиол, 3-тиофентиол и 2-метил-3-тиофентиол. Причем эти тиолы играют ведущую роль в формировании мясного аромата. Предложены возможные схемы образования этих соединений, которые сводятся к взаимодействию продуктов термического разложения цистеина между собой, а также с углеводами и сероводородом. Примером может служить схема образования 3-тиофентиола из двух молекул меркаптоуксусного альдегида:



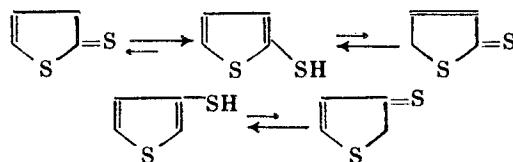
В связи с проблемой разделения и идентификации компонентов запаха исследованы масс- и ИК-спектры простейших тиофентиолов и соответствующих алкилтиенилсульфидов в режиме газовой хроматографии и определены их параметры удерживания на капиллярных колонках [35].

Для 3-тиофентиола и 3-алкилтиофенов экспериментально определены дипольные моменты в бензольном растворе и на их основе конформационная структура [36].

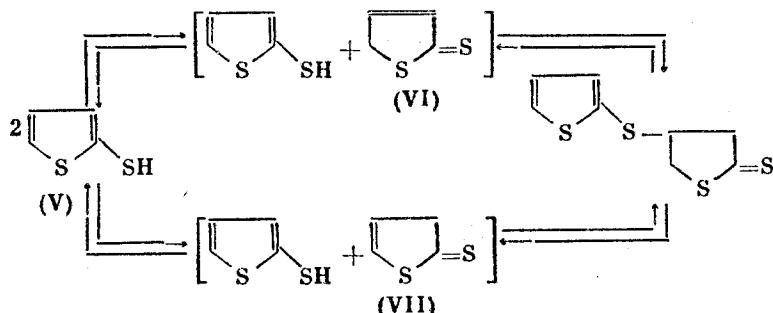
IV. РЕАКЦИИ ТИОФЕНТИОЛОВ

1. Нуклеофильное присоединение

В таутомерных системах:



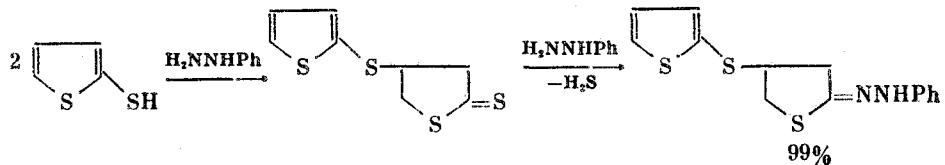
равновесие сильно смещено в сторону тиолов. Это подтверждается как квантовохимическим расчетом [38], так и тем, что в спектрах ПМР тиофентиолов отсутствуют сигналы протонов тионной формы. Однако недавно была открыта реакция автотиилирования 2-тиофентиола, приводящая к образованию 4-(2-тиенилтио)тетрагидро-2-тиофентиона [39–42]. Реакция протекает при стоянии тиолов на воздухе или в присутствии аминов в качестве катализаторов. Наиболее вероятным механизмом данной реакции является радикальное или ионное присоединение тиола (V) к таутомерным формам (VI) и (VII):



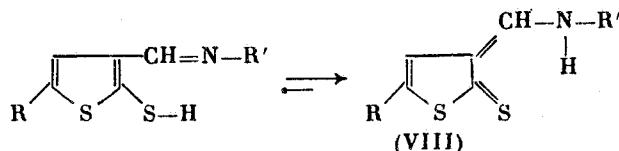
Реакция является обратимой, причем равновесие сильно смещено вправо. При перегонке в вакууме димер дешолимеризуется. Помимо автотиилирования имеет место побочный процесс образования ди(2-тиенил)-сульфида, сопровождающийся выделением сероводорода, по следующей схеме:



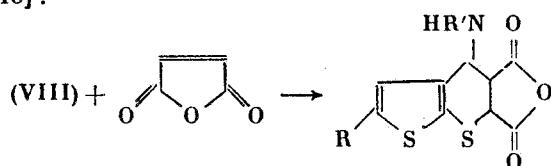
Если в качестве катализатора использовать фенилгидразин, то образуется соответствующий гидразон димерной формы [43]:



Обширные исследования Я. Л. Гольдфарба с сотр. в области химии меркаптоальдиминов (см., например, [44, 45]) подтверждают предположения о возможной таутомеризации незамещенных тиофентиолов. В растворах меркаптоальдиминов (VIII) равновесие практически полностью сдвинуто в сторону тионной формы:

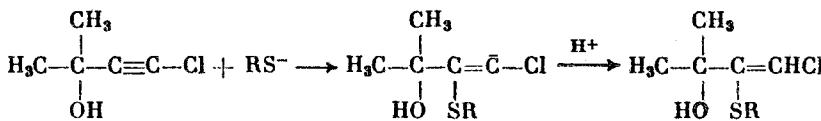


Эти соединения вступают в реакцию Дильса – Альдера в качестве гетеродиенов [46]:



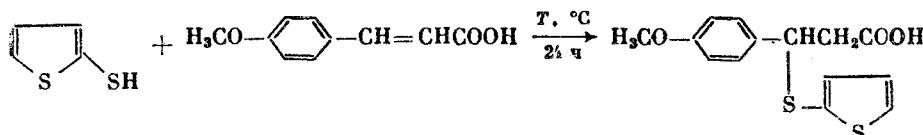
Вместе с тем, в настоящее время реакции тиофентиолов, обусловленные наличием тионной формы, являются скорее исключением, чем правилом. Во всех описанных ниже реакциях эти соединения ведут себя именно как тиолы.

Присоединение тиофентиолов по кратным связям является одним из наиболее характерных и изученных их свойств. Так, при реакции диметил(хлоретиnil)карбина с тиенилтиолятами образуются хлорэтиленовые спирты, которые в дальнейшем могут быть использованы для синтеза этинилсульфидов [47]:

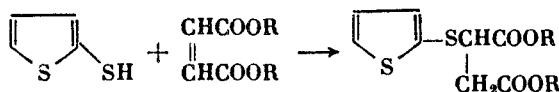


$\text{R} = \text{тиенил}$

Изучен ряд реакций присоединения тиофентиолов к непредельным карбонильным соединениям [37, 48]. Продукт взаимодействия 2-тиофентиола и 4-метоксикоричной кислоты был использован в синтезе антиглаукомных препаратов [49]:

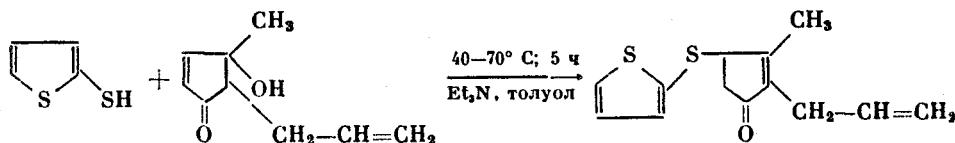


Интересным фактом является присоединение 2-тиофентиола к диаллиловому эфиру малеиновой кислоты исключительно по двойной связи фрагмента малеиновой кислоты [50]:



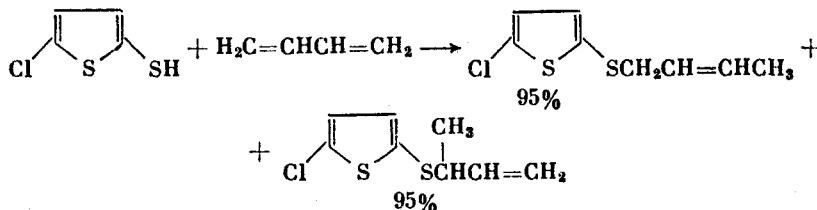
$$R = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$$

Предложен способ получения ряда циклопентенонов [51], в том числе 2-аллил-3-метил-4-(2-тиенил)-2-циклопентенона, с высоким выходом:

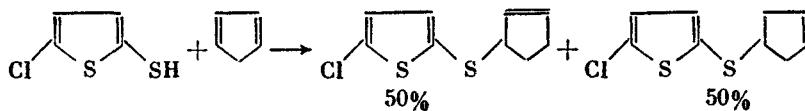


В данном процессе аллильная группа также не затрагивается.

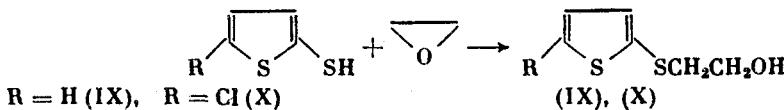
Присоединение 5-хлор-2-тиофентиола к 1,3-бутадиену [52] дает преимущественно 1,4-аддукт:



Реакция идет в присутствии этилсерной кислоты. Циклопентадиен в отличие от 1,3-бутадиена реагирует с 5-хлор-2-тиофентиолом, давая с выходом до 79% смесь 1,2- и 1,4-аддуктов (в равных количествах). Нуклеофильный характер присоединения 5-хлор-2-тиофентиола к упомянутым диенам подтверждается повышением скорости реакции и выхода продуктов при проведении реакции в присутствии протонирующих агентов, например, этилсерной кислоты.

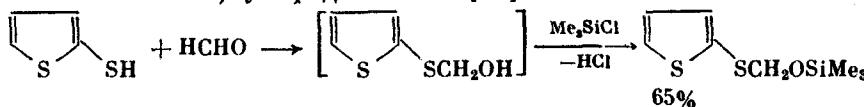


Изучено взаимодействие окиси этилена с гетероароматическими тиолами в жидкой фазе при 20°C в присутствии кислотных катализаторов [53]. Показано, что выход β -оксиэтилгетерилсульфидов возрастает с увеличением кислотности тиолов. Введение кислотных катализаторов, например, оксида алюминия или алюмосиликатов также повышает выход тиолов. В оптимальных условиях выходы сульфидов (IX) и (X) составляют 75 и 91% соответственно:

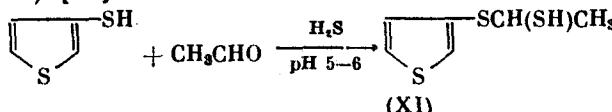


Характер влияния кислотности тиолов и добавки катализаторов свидетельствует в пользу механизма раскрытия оксиранового цикла через протонирование кислорода. Рассмотренные продукты присоединения тиолов к оксирану проявляют фунгицидную и инсектоакарицидную активность [54].

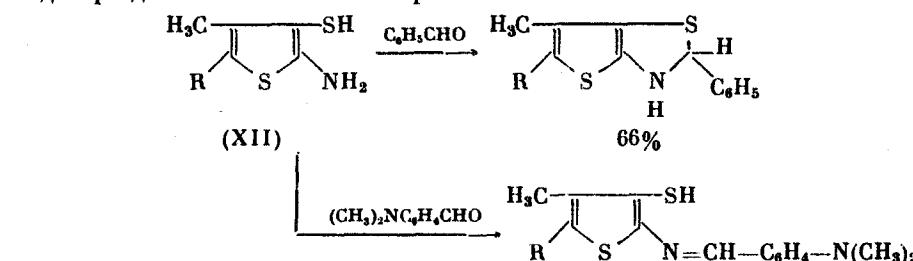
Простейшие альдегиды, реагируя с тиофентиолами, дают тиоацетали. Так, например, при взаимодействии 2-тиофентиола с параформом в присутствии избытка триметилхлорсилана получается 2-тиенил(триметилсилоксиметил)сульфид по схеме [55]:



Одновременно образуется бис(2-тиенилтио)метан (выход 20%). Конденсацией 3-тиофентиола с ацетальдегидом в токе сероводорода получен меркапталь (XI) [34]:

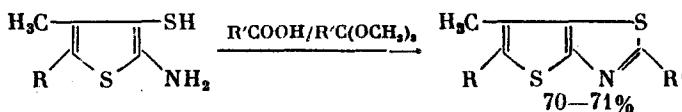


Взаимодействие производных 2-амино-3-тиофентиола (XII) с бензальдегидом приводит к замещенному тиено[2,3-*d*]тиазолину [19]. Реакция, вероятно, включает стадию внутримолекулярного присоединения тиольной группы по связи C=N. Интересно, что при использовании *n*-диметиламинобензальдегида циклизация не происходит. Этот факт подтвержден ИК- и ПМР-спектрами.



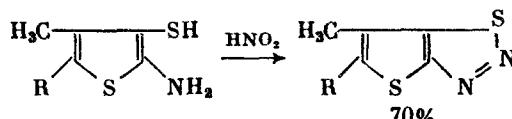
R = CO₂C₂H₅

Замещенные тиено[2,3-*d*]тиазолы образуются при взаимодействии (XII) с муравьиной, уксусной кислотами и их ортоэфирами:



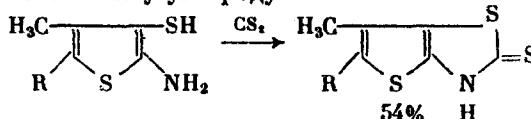
R = CO₂CH₃, CO₂C₂H₅; R' = H, CH₃

Диазотирование аминогруппы в соединении (XII) также ведет к замыканию цикла:



R = CO₂C₂H₅

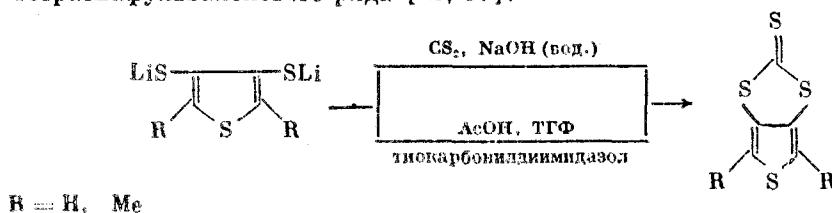
Реакция с сероуглеродом является примером нуклеофильного присоединения по тиокарбонильному углероду:



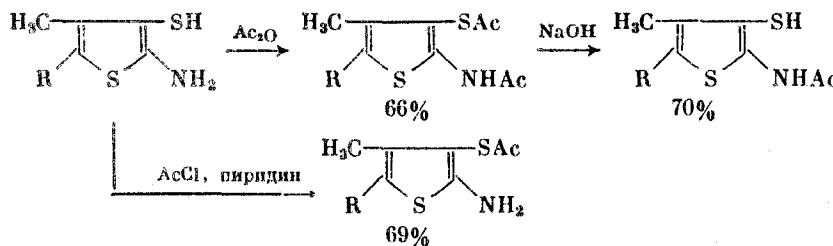
R = CO₂C₂H₅

Подобная реакция тиофендитиолятов приводит к $\Delta^{2,2'}$ -битиено[3,4-*d*]-1,3-дитиолам, исходным веществам в синтезе «органических металлов»

тетратиафульваленового ряда [56, 57]:

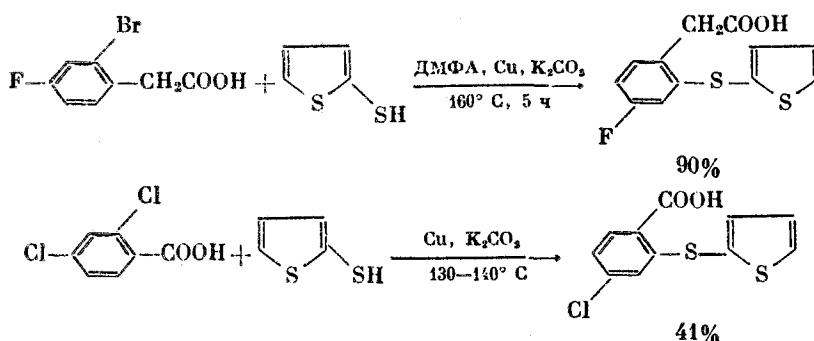


Реакция ацилирования также является характерной реакцией для тиофентиолов. В данном случае в качестве ацилирующих агентов использовались уксусный ангидрид или ацетилхлорид:



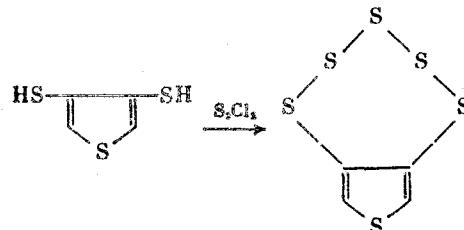
2. Нуклеофильное замещение

2-Тиофентиол вступает в реакции нуклеофильного замещения галогенов в активированном ароматическом кольце при нагревании в присутствии медного катализатора:

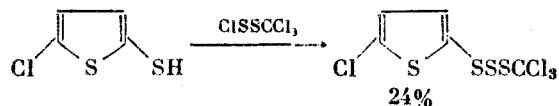


Продукты данных реакций являются промежуточными в синтезе препаратов пейролептического действия [58–60]. По аналогичному механизму получен краситель 1-амино-5,8-бис-(2-тиенилтио)антрахинон по реакции хлорантрахинона с 2-тиофентиолом [61].

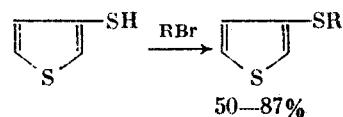
К реакциям нуклеофильного замещения можно отнести также образование тиено[3,4-*f*]-1,2,3,4,5-пентатиепина по реакции 3,4-тиофендитиола сmonoхлоридом серы в среде дихлорэтана [15]:



Хлор (трихлорметил)дисульфан дает с 5-хлор-2-тиофентиолом трисульфид [62]:



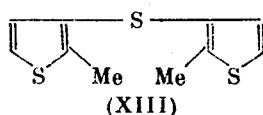
Алкилирование тиофентиолов протекает очень легко и широко используется для синтеза разнообразных сульфидов. Например, из 3-тиофентиола синтезирован ряд *n*-алкилсульфидов по реакции с RBr в присутствии *трет*-бутилата калия [63].



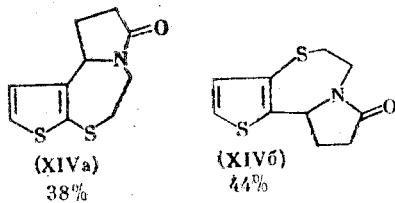
$R = C_n H_{2n+1}$, где $n = 1 \div 6, 8, 10, 12$

В качестве алкилирующего агента может быть также использован диацеталь диметилформамида [18].

Тиолиаций метилтетрагидротиоенилбромида или -тозилата 2-метил-3-тиофентиолом получен сульфид (XIII), являющийся компонентом искусственных ароматизаторов (запах жареных орехов) [33]:



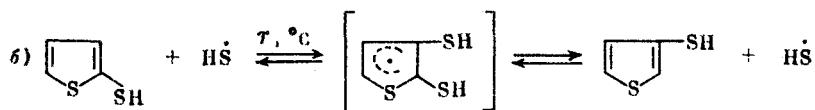
Изомерные трициклические соединения (XIVa) и (XIVb), аналоги биологически активных веществ, получены конденсацией 2- и 3-тиофен-тиолов с N-(2-хлорэтил)сукцинимидом с последующим восстановлением карбонильной группы борогидридом натрия до гидроксильной и циклизацией в присутствии муравьиной кислоты [64]:



3. Радикальные реакции

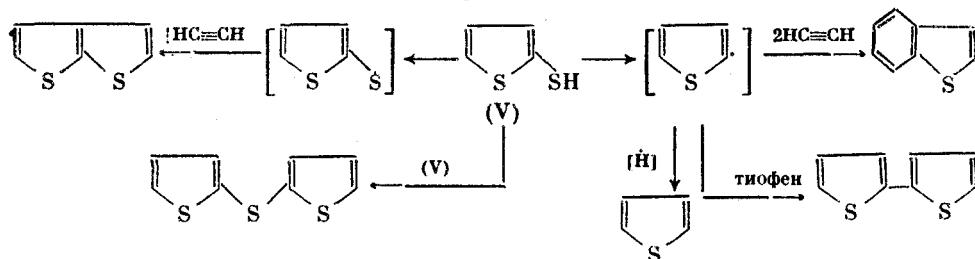
При термическом разложении или гидротиолизе тиофентиолов (400–600° С) происходит ряд радикальных процессов, сопровождающихся образованием смеси продуктов, включая тиофен, дитиенилы, конденсированные системы. Схемы реакций приведены в работе [5]. Следует выделить проходящую в этих условиях конверсию 2-тиофентиола в 3-тиофентиол [5, 6, 8]. Возможны схемы *a* и *b*:





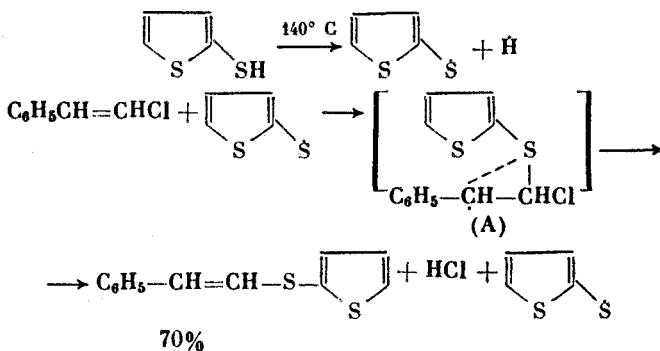
Данное превращение обусловлено повышенной термической стабильностью 3-замещенных производных тиофена.

Установлено [65], что 2-тиофентиол в реакции с ацетиленом при 550–650° С образует тиено[*b*]тиофен, бис(2-тиенил)сульфид, тиофен и бензо[*b*]тиофен. При температуре >530° С образуются также дитиенилы. Выход продуктов изменяется в зависимости от температуры и соотношения реагентов. Сложный характер превращения 2-тиофентиола в данной реакции может быть обусловлен двойственным первичным распадом тиола, протекающим по связям C–H и C–S. Ацетилен выступает в качестве ловушки тиильных и C-радикалов:

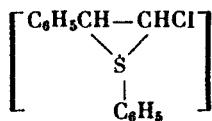


В аналогичной реакции с тиофенолом образуется только бензо[*b*]-тиофен.

Реакция 2-тиофентиола с β -хлорстиролом является редким примером свободнорадикального замещения галогенов, связанных с π -электронной системой [66].

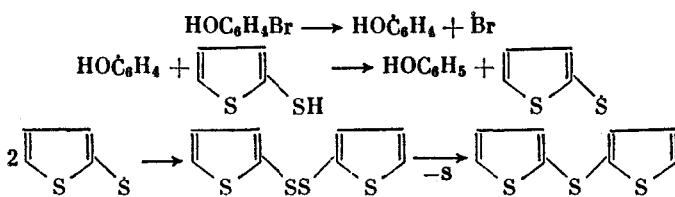


Эта реакция, по сравнению с аналогичной реакцией для тиофенола, протекает значительно медленнее и нестереоспецифично, что связано со стерическими затруднениями в переходном комплексе (A), который в случае тиофенола имеет правильную структуру,



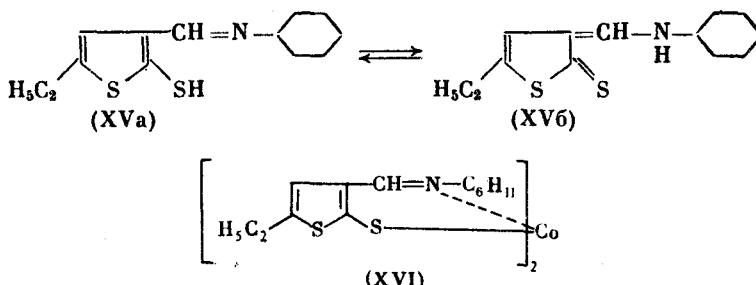
обуславливающую стереоспецифичность процесса.

При 180°C 2-тиофениол восстанавливает бромфенолы до соответствующих фенолов и превращается в дисульфид [67].

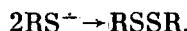
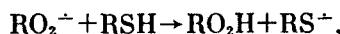


Реакция протекает при температурах, лежащих ниже начала интенсивной диссоциации связи C–Br в бромфенолах.

2-Меркапто-5-этил-3-тенилиденциклогексиламин и его хелатный комплекс с кобальтом (2+) используются в качестве ингибиторов процессов окисления углеводородов [68, 69].



Это связано с возможностью участия их в обрыве цепей окисления. Если в случае комплекса (XVI) основную роль в этом процессе играет ион Co^{2+} , то в случае соединений (XVa) и (XVb) группы SH и =S.



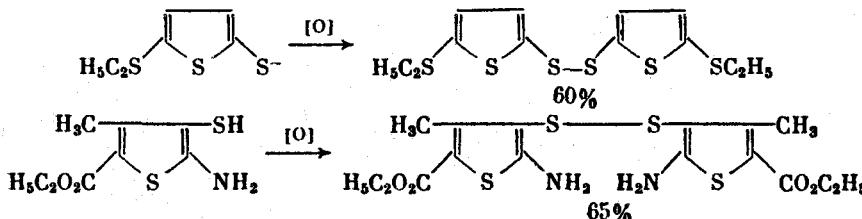
Показано, что эффективность ингибитирующего действия этих соединений меньше, чем можно было ожидать, вследствие протекания встречного взаимодействия (XVa) с пероксидами с образованием как радикалов, так и стабильных продуктов, что ведет к бесполезному расходованию ингибитора:



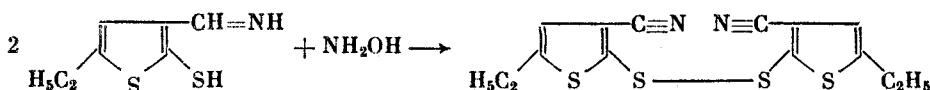
Сополимеризацией 2,5-тиофендиола с дивинилтиофеном или дивинилбензолом под действием УФ-света или инициаторов радикальной полимеризации получены полимеры, которые могут быть использованы, в частности, в изготовлении светочувствительных материалов и поляризационных пленок [70–72].

4. Прочие свойства

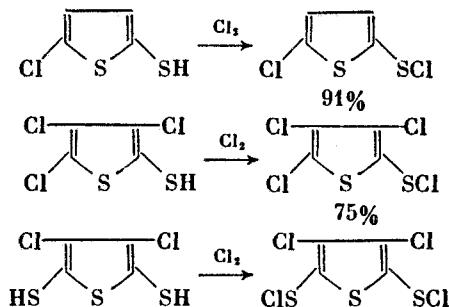
Под действием мягких окислителей (кислород воздуха, иод, соли трехвалентного железа) тиофентиолы легко превращаются в соответствующие дисульфиды (см., например, [73–75]). Из последних примеров можно отметить следующие [18, 19]:



Данные реакции протекают при стоянии растворов тиолов на воздухе. Гидроксиламин в водноспиртовом растворе окисляет 2-меркапто-5-этил-3-тиенилиденимин в бис(5-этил-3-циан-2-тиенил)дисульфид [76]:

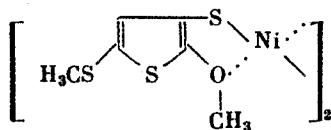


В синтетическом плане очень перспективны реакции тиофентиолов с хлором с образованием тиофенсульфенилхлоридов [14, 62]:



Реакции протекают в среде CCl_4 . Необходимо, чтобы положение 5-тиофенового кольца было блокировано, в противном случае получающиеся сульфенилхлориды будут реагировать с исходными тиолами с выделением HCl . Подвижность атома хлора тиофенсульфенилхлоридов позволяет получать разнообразные тиенилтиозамещенные соединения.

Известны ряд комплексных соединений тиофентиолов и их производных с переходными металлами. Это уже упоминавшийся комплекс кобальта (XVI), а также никелевый хелат,



получаемый кипячением ацетата никеля с метанольным раствором 2-метокси-5-метилтио-3-меркаптотиофена [37].

Недавно синтезированы тиенилтиолаты титаноцентиенила и ниобоцентиенила [77, 78], изучена устойчивость последнего в реакции с I_2 .

* * *

Таким образом, тиофентиолы являются интересным и перспективным в теоретическом и практическом отношении классом гетероциклических соединений. Публикации последних лет позволяют предположить, что химия тиофентиолов получит свое дальнейшее развитие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thiophene and its derivatives. Part 3/Ed. S. Gronowitz. N. Y. etc.: Intersci. publ., 1986. Chapt. 2, P. 136.
2. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. // Открытия, изобретения. 1985. № 21. С. 268.
3. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. // Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. № 4. С. 846.
4. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. // Там же. 1982. Т. 18. № 8. С. 1736.

5. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Паперная Л. К. и др. // Химия гетероциклических соединений. 1986. № 12. С. 1614.
6. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Сухомазова Э. Н. и др. // Там же. 1985. № 8. С. 1134.
7. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Паперная Л. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 12. С. 2783.
8. Корчевин Н. А., Паперная Л. К., Остроухова Л. А. и др. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 9. С. 2087.
9. Анисимов А. В., Викторова Е. А., Данилова Т. А. Молекулярные перегруппировки сераорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1989. 122 с.
10. Синтезы сульфидов, тиофенов и тиолов типа соединений, встречающихся в нефтях. / Под ред. Е. Н. Карапуловой. М.: Наука, 1988. 208 с.
11. Анисимов А. В., Панов С. М., Егоров А. М., Викторова Е. А. // Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. № 2. С. 408.
12. Абронин И. А., Закхарян Р. З., Литвинова В. В. и др. // Вестн. МГУ. Химия. 1987. Т. 28. № 4. С. 323.
13. Анисимов А. В., Панов С. М., Сизой В. Ф. и др. // Химия гетероциклических соединений. 1983. № 10. С. 1348.
14. Christensen T. B., Thomsen J., Senning A. // Sulfur Lett. 1990. V. 10. № 5. P. 193.
15. Chenard B. L., Harlow R. L., Johnson A. L., Vladuchick S. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3871.
16. Gronowitz S., Moses P., Hornfeldt A. // Ark. kemi. 1960. № 17. P. 237.
17. Gronowitz S., Moses P., Hornfeldt A. // Acta Chem. Scand. 1962. № 16. P. 105.
18. Hartke K., Pfleger E. // Lieb. Ann. Chem. 1988. № 10. S. 933.
19. Gewald K., Hain U., Madlenscha N. // J. prakt. Chem. 1988. B. 330. № 6. S. 866.
20. Nakayama J., Shimomura H., Iwamoto M., Hoshino M. // Heterocycles. 1985. V. 23. № 8. P. 1907.
21. Пат. 01230557 Япония // С. А. 1990. V. 112. P148044h.
22. Shu C. K., Hagedorn M. L., Mukherjee B. D., Ho C. T. // J. Agric. Food Chem. 1985. V. 33. № 3. P. 442.
23. Мишарина Т. Л., Витт С. В., Головня Р. В. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 2. С. 210.
24. Shu C. K., Hagedorn M. L., Ho C. T. // J. Agric. Food Chem. 1986. V. 34. № 2. P. 344.
25. Sheldon S. A., Jones D. A., Shibamoto T. // Ibid. 1988. V. 36. № 3. P. 604.
26. Whitfield F. B., Mottram D. S., Brock S. et al. // J. Sci. Food Agric. 1988. V. 42. № 3. P. 261.
27. Shu C. K., Ho C. T. // J. Agric. Food Chem. 1988. V. 36. № 4. P. 801.
28. Dimoglo A. S., Corbachov M. Yu., Bersuker I. B. et al. // Nahrung. 1988. B. 32. № 5. S. 461.
29. Misharina T. A., Golovnya R. V. // Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Tech. 1988. (2, Charact., Prod. Appl. Food Flavours). S. 115.
30. Farmer L. J., Mottram D. S., Whitfield F. B. // J. Sci. Food Agric. 1989. V. 49. № 3. P. 347.
31. Werkhoff P., Bruening J., Emberger R. et al. // J. Agric. Food Chem. 1990. V. 38. № 3. P. 777.
32. Guentert M., Bruening J., Emberger R. et al. // Ibid. 1990. V. 38. № 11. P. 2027.
33. Пат. 3831980 ФРГ // С. А. 1990. V. 113. 115069y.
34. Пат. 3831981 ФРГ // С. А. 1990. V. 113. 115070s.
35. Мишарина Т. А., Аэроп А. Ф., Головня Р. В. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 3. С. 535.
36. Lumbroso H., Cure J., Mahatsekake C., Andrieu C. G. // J. Mol. Struct. 1990. V. 216. P. 315.
37. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Завьялова В. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 7. С. 1596.
38. Arrian J., Elguero J. // An. quim. Real. soc. esp. fis y quim. 1981. V. 77. № 2. P. 2105.
39. Введенский В. Ю., Зинченко С. В., Шкарупа Т. А. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 624.
40. Ponticello G. S., Haberberger Ch. N., Varga S. L., Pitzenberger S. M. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 13. P. 3223.
41. Vvedenskii V. Yu., Chkariua T. A., Zhnikin A. R. et al. // 14th Intern. Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Lodz, Poland, 2-7 September 1990, C-10-24.
42. Введенский В. Ю., Корчевин Н. А., Зинченко С. В. и др. // Тез. докл. 17 Всесоюз. конф. «Синтезы и реакционная способность орг. соединений серы.» Тбилиси, 3-7 апреля 1989, С. 291.
43. Введенский В. Ю., Шкарупа Т. А., Зинченко С. В. и др. // Журн. орг. химии. 1990. Т. 26. Вып. 10. С. 2237.
44. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Кирмалова М. Л. // Химия гетероциклических соединений. 1965. С. 220.
45. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1973. С. 2072.

46. Kalik M. A., Goldfarb Ya. L. Krayushkin M. M. // Chem. Scr. 1988. V. 28. № 3. Р. 311.
47. Щелкунов А. В., Кричевский Л. А., Шостаковский М. Ф. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1419.
48. Ponticello G. S., Freedman M. V., Habecker C. N. et al. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. № 1. Р. 9.
49. Пат. 296,879 Европа // С. А. 1989. V. 110. 192805а.
50. Садыков К. И., Сеидов М. М., Алиев С. М. // Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. № 8. С. 1747.
51. Пат. 58-8057 Япония // РЖХим. 1984. 50332П.
52. Анисимов А. В., Бабайцев В. С., Колесова Т. А., Викторова Е. А. // Химия гетероциклических соединений. 1982. № 10. С. 1335.
53. Анисимов А. В. и др. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 2. С. 260.
54. Анисимов А. В., Викторова Е. А., Андреева А. Н., Рожкова Н. Г. // Вестн. МГУ. Химия. 1985. Т. 26. № 1. С. 103.
55. Турчанинова Л. П., Введенский В. Ю., Шипов А. Г. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 8. С. 1928.
56. Lerstrup K., Lee M., Cowan D., Kistenmacher T. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 120. Р. 295.
57. Chiang L. Y., Shu P., Holt D., Cowan D. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. № 24. Р. 4713.
58. Polivka Z., Valchar M., Protiva M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1983. V. 48. № 10. 2970.
59. Пат. 230245 ЧССР // РЖХим. 1987. 50154П.
60. Пат. 200271 ЧССР // РЖХим. 1983. 110140П.
61. Пат. 3314467 ФРГ // С. А. 1984. V. 101. 8709.
62. Thomsen J., Christensen T. B., Sennig A. // Sulfur Lett. 1990. V. 11. № 3. Р. 97.
63. Mahaisekake C., Edel M., Catel J.-M. et al. // Ibid. 1988. V. 7. № 6. Р. 231.
64. Meth-Cohn O., Vij R. R., Smalley R. K., Bass R. // J. Chem. Res(S). 1989. № 5. Р. 124.
65. Руссавская Н. В., Корчевин Н. А., Сухомазова Э. Н. и др. // Химия гетероциклических соединений. 1989. № 11. С. 1565.
66. Кузнецова М. А., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. № 6. С. 1255.
67. Панерия Л. К., Панова Г. М., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. № 9. С. 1975.
68. Сирота Т. В., Касацкина О. Т., Гагарина А. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 300.
69. Сирота Т. В., Гагарина А. Б., Калик М. А. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 4. С. 896.
70. Kobayashi E., Ichizuka Y., Kouichaku Y., Furukawa J. // Кобунся ромбунсю. 1989. Т. 46. № 4. С. 203 // РЖХим. 1989. 22C359.
71. Пат. 63301227 Япония // С. А. 1989. V. 110. 232289у.
72. Пат. 63277243 Япония // С. А. 1989. V. 111. 40117к.
73. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Кирмалова М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2260.
74. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Кирмалова М. Л. // Химия гетероциклических соединений. 1967. С. 71.
75. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Кирмалова М. Л., Полонская М. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. 897.
76. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Завьялова В. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 155.
77. Книжников В. А., Новикова М. Г., Махнач С. А., Ольдекоп Ю. А. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 6. С. 1339.
78. Книжников В. А., Ольдекоп Ю. А. // Там же. 1984. Т. 54. № 10. С. 2272.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР