

Тиолы как синтоны

И.В.Коваль

Украинский химико-технологический университет

Украина, 320005 Днепрпетровск, просп. Гагарина, 8, факс (0562)47–3360

В обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований в области химии тиолов за последние годы. Рассмотрено применение тиолов в качестве синтонов в синтезах различных серосодержащих соединений, а также их строение, физико-химические свойства и методы синтеза.
Библиография – 419 ссылок.

Оглавление

I. Введение	813
II. Строение и физико-химические свойства тиолов	813
III. Методы получения тиолов	814
IV. Синтезы на основе тиолов	818

I. Введение

Тиолы играют чрезвычайно важную роль в живых организмах, они также применяются во многих областях науки и техники. Известно,¹ что глутатион и цистеин входят в состав белков, участвующих в биохимических процессах, которые протекают по схеме восстановления-окисления, и связывают свободные радикалы. Дигидролипоевая кислота участвует в процессах фотосинтеза² и метаболизма в митохондриях,³ а также в других биохимических процессах.⁴ Ряд тиолов нашли применение в качестве фармацевтических препаратов,⁵ ускорителей вулканизации каучуков,^{6,7} стабилизаторов полимеров,⁸ добавок к реактивным топливам.^{9,10} Однако наиболее важной областью применения тиолов является тонкий органический синтез. Лабильность связей S–H и C–S, их способность расщепляться под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, наличие активного реакционного центра с серой переменной валентности все это делает тиолы ценными синтонами, широко используемыми в тонком органическом синтезе.

Интерес, проявляемый к тиолам со стороны многих исследователей, вызвал в свое время появление ряда обзорных работ,^{4,11–19} которые в той или иной степени отражали отдельные аспекты химии тиолов, однако со времени их опубликования накопилось много экспериментальных данных, требующих дальнейшего обобщения.

И.В.Коваль. Действительный член Украинской технологической академии, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений Украинского химико-технологического университета.
Телефон (0562)47–2491

Область научных интересов: изучение реакционной способности соединений двухвалентной серы в реакциях с N-галогенсодержащими соединениями, синтез новых кремнийсодержащих мономеров и полимеров на их основе.

Дата поступления 4 января 1993 г.

II. Строение и физико-химические свойства тиолов

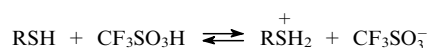
Энергии диссоциации связей S–H и C–S в тиолах достаточно высоки, однако эти связи менее прочны, чем связи O–H и C–O в кислородных аналогах тиолов – спиртах. Строение алкильных групп, связанных с атомом серы в алкантиолах практически не влияет на прочность связей S–H и C–S; большее влияние на прочность этих связей оказывает сопряжение *p*-электронов атома серы с π -электронами системы (*p*, π -сопряжение).^{20,21}

Благодаря меньшей электроотрицательности атома серы^{2,6} по сравнению с атомом кислорода,^{3,5} тиолы в отличие от спиртов значительно в меньшей степени склонны к образованию водородной связи, что подтверждено также ИК- и ПМР-спектроскопией.²² Меньшая склонность тиолов к образованию водородной связи обуславливает повышенную их летучесть по сравнению со спиртами (температуры кипения алкантиолов на 40–60°C ниже температур кипения соответствующих спиртов), а также пониженную растворимость тиолов в воде. Тиолы являются более сильными кислотами,^{23–27} чем спирты, что большей полярностью связи S–H по сравнению со связью O–H в результате увеличения *s*-характера центрального атома.

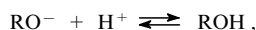
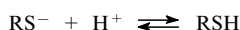
Кислотность ароматических тиолов выше, чем кислотность алифатических тиолов, что обусловлено увеличением полярности связи S–H за счет *p*, π -сопряжения.

Комплексы тиолов с шифт-реагентами^{28,29} являются менее стабильными, чем в случае спиртов, что проявляется в гораздо меньших значениях индуцированных сдвигов резонансных сигналов протонов SH-групп по сравнению с аналогичными величинами для протонов OH-групп.

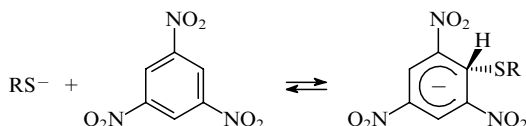
Тиолы обладают меньшим сродством к протону, чем спирты. Скорость переноса протона на тиолы в их реакции с трифторметансульфо кислотой на несколько порядков (10^4 – 10^5) меньше скорости этой реакции для спиртов,³⁰ что согласуется также с принципом ЖМКО.³¹



Тиолят-анион является более слабым основанием, чем алколят-анион. Если судить об основности тиолят-анионов на основании протонной шкалы кислотности, использующей равновесия



то получается следующий ряд основности: $\text{MeO}^- > \text{EtS}^- > \text{PhO}^- > \text{PhS}^-$.⁴ Однако по отношению к СН-кислотам, на основании равновесия



получен следующий ряд: $\text{EtS}^- > \text{MeO}^- > \text{PhS}^- > \text{PhO}^-$.^{32, 33}

По отношению к СН-кислотам тиофенолят-анион является в 10^3 раз более слабым основанием, чем гидроксид-анион, что связано с меньшей степенью сольватации тиолят-анионов по сравнению с гидроксид-ионом.³⁴ Однако нуклеофильность тиолят-анионов выше нуклеофильности как алколят-анионов, так и гидроксид-аниона.

Большая нуклеофильность менее основного тиолят-аниона по сравнению с соответствующим алкоксид-анионом может быть объяснена большей поляризуемостью атома серы по сравнению с атомом кислорода, а также большей энергетической выгодностью переходного состояния в реакциях с участием тиолят-аниона, в стабилизации которого принимают участие *d*-орбитали атома серы. Однако, не следует исключать и тот факт, что кислород в протонном растворителе образует прочную водородную связь, в результате чего его нуклеофильность падает.

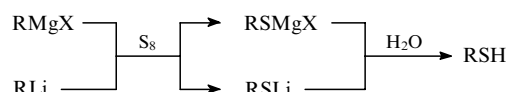
Фотолиз, радиолит и термолит тиолов, а также действие на них пероксидов и диазосоединений приводят к генерированию тиольных радикалов.¹⁹ Характер и строение групп у атома серы тиола оказывают существенное влияние на энтакпию образования тиольных радикалов. Так, например, арилтиольные радикалы отличаются более высоким значением энтакпии образования по сравнению с алкилтиольными радикалами; для фенилтиольного радикала значение энтакпии образования составляет 56.8 ± 2.0 ккал/моль.³⁵ Энтакпия образования алкилтиольных радикалов понижается с ростом длины и разветвления алкильной цепи от 31 ккал/моль у метилтиольного радикала до 15 ккал/моль у бутилтиольного и 11 ккал/моль у *трет*-бутилтиольного радикалов.¹⁹ Сродство к электрону у тиольных радикалов выше, чем у оксильных, что обусловлено наличием у атома серы вакантных *d*-орбиталей. Энергия стабилизации тиольных радикалов значительно ниже, чем у оксильных радикалов. Так, например, согласно данным авторов³⁵, энергия стабилизации фенилтиольного и феноксильного радикалов равняется 9.6 и 17.5 ккал/моль соответственно. Методом MNDO рассчитаны молекулярная и электронная структуры радикалов $\text{MeS}^\bullet$ и $\text{EtS}^\bullet$, которые имеют C_s -симметрию.³⁶

Валентные колебания связи S—H в ИК- спектрах алкан-тиолов находятся в области 2560–2592 см^{-1} , а тиолов ароматического ряда – в области 2538–2568.^{37, 38} Сигнал протона меркаптогруппы в спектрах ЯМР тиолов проявляется в виде синглета в области 1.5–3.5 м.д. (шкала δ).^{39, 40} Меркаптогруппа в циклогексантиолах занимает предпочтительно экваториальное положение.^{41, 42} Для метантиола и его карбаниона методом CNDO/2 рассчитаны эффективные заряды на атомах и порядок связей.^{43, 44}

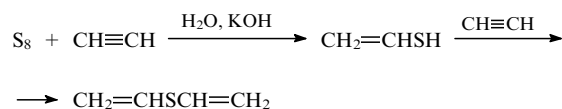
III. Методы получения тиолов

1. Синтезы с использованием элементарной серы и ее неорганических производных

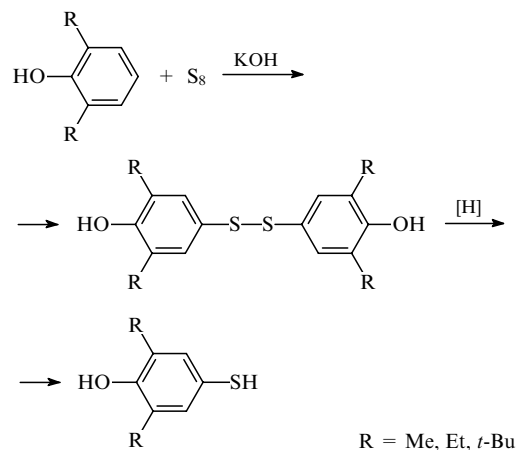
Взаимодействие элементарной серы с ароматическими углеводородами^{12, 45, 46} и некоторыми гетероциклическими соединениями⁴⁷ не нашло широкого применения в синтезе тиолов, что связано прежде всего с сугубо специфическими условиями этих реакций, не всегда приемлемых в лабораторной практике. Более перспективным в препаративном отношении оказалось взаимодействие элементарной серы с магни- и литийорганическими соединениями.^{4, 48, 49} Относительно мягкие условия этой реакции, а также доступность магни- и литийорганических соединений позволяют получать широкую гамму различных тиолов.



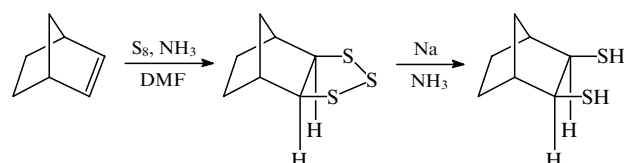
При взаимодействии элементарной серы с ацетиленом наблюдалось⁵⁰ образование винилтиола, который далее винилировался до дивинилсульфида.



Некоторые реакции элементарной серы с органическими соединениями приводят к образованию ди- и полисульфидов, легко восстанавливающихся до соответствующих тиолов. Одной из таких реакций является взаимодействие элементарной серы с диалкилфенолами.^{51, 52}

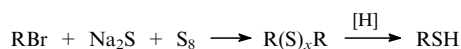


Присоединение элементарной серы к двойной связи норборнена⁵³ приводит к образованию соответствующего три-сульфида, восстанавливающегося металлическим натрием в жидком аммиаке до дитиола.

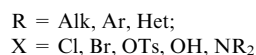
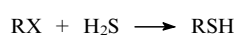


В смеси с сульфидом натрия элементарная сера реагирует также с галогеналкилами и высокореакционноспособными

галогенарилами с образованием полисульфидов,⁵⁴ восстановление которых приводит к тиолам. Доступность и широкий ассортимент различных галогенпроизводных, а также легкость восстановления полисульфидов делают этот метод довольно перспективным в препаративном отношении.



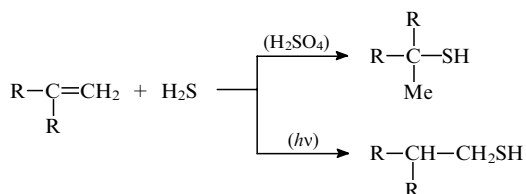
Из неорганических производных серы наиболее широкое распространение в синтезе тиолов получил сероводород. При этом разработано несколько вариантов синтеза тиолов на основе сероводорода. Один из этих вариантов базируется на реакции замещения галогенов, гидроксильной, аренсульфонильной и других легко уходящих групп на меркаптогруппу.^{55–60}



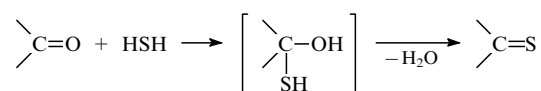
Замена малоактивного атома галогена на меркаптогруппу в бензольном^{61–68} и тиюфеновом⁶⁹ ядрах, а также в молекуле хлористого винила^{70–72} осуществляется в паровой фазе в относительно жестких условиях (400–700°C). При этом наряду с тиолами образуются соответствующие сульфиды и другие продукты, что затрудняет выделение тиолов. Поэтому эти методы не имеют препаративного значения.

Замену галогенов на меркаптогруппу можно осуществлять также действием гидросульфидов щелочных металлов^{73–76} и других неорганических соединений серы^{77–79} на соответствующие галогенпроизводные. Как правило, эти реакции протекают в относительно мягких условиях, а широкий ассортимент и доступность исходных реагентов делают эти методы очень ценными в препаративном отношении. Для замены гидроксильной группы на меркаптогруппу применяют иногда P_4S_{10} (см.⁸⁰).

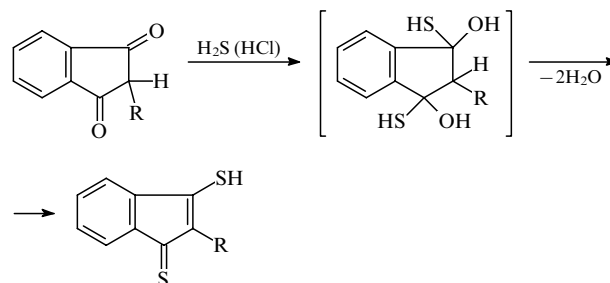
Второй вариант синтеза тиолов на основе сероводорода заключается в присоединении сероводорода к ненасыщенным связям $C \equiv C$, $C=C$, $C=O$. Установлено,⁵⁸ что при облучении рентгеновскими лучами сероводород присоединяется к замещенным ацетиленам с образованием дитиолов, наряду с другими продуктами. В присутствии катализаторов (H_2SO_4 , $AlCl_3$ и др.) присоединение сероводорода к несимметричным этиленовым углеводородам осуществляется предпочтительно по правилу Марковникова, в то время как под действием УФ-облучения или в присутствии пероксидов присоединение происходит против правила Марковникова.^{55, 81–83}



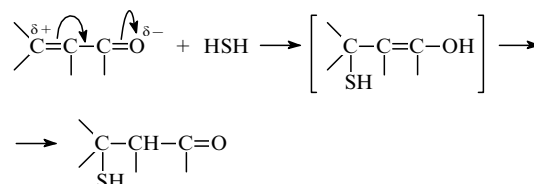
Присоединение сероводорода к карбонильной группе альдегидов и кетонов приводит к образованию 1-гидрокситиолов,⁴ которые являются стабильными лишь в случае наличия у карбонильного атома углерода сильных электроноакцепторных групп.



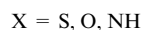
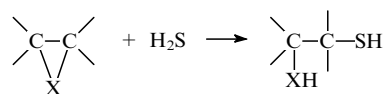
При наличии в молекуле карбонильного соединения подвижного α -H-атома, который может принимать участие в процессе дегидратации, присоединение сероводорода к карбонильной группе может протекать с сохранением меркаптогруппы, что отмечалось авторами^{84, 85} в случае синтеза 3-меркапто-1-индентионов, образующихся с выходом 85–90% при обработке соответствующих дикетонов сероводородом в присутствии хлористого водорода.



В присутствии катализаторов ($ZnCl_2$, HCl и др.) сероводород легко присоединяется к α, β -непредельным кетонам с образованием относительно стабильных 3-оксоалкантиолов.⁸⁶



Третий вариант использования сероводорода в синтезе тиолов состоит в раскрытии неустойчивых циклов некоторых гетероциклических соединений под действием сероводорода. Наиболее часто в этом случае применяют трехчленные гетероциклические соединения, такие как тираны,⁸⁷ оксираны⁸⁸ и азиридины.^{89–91} Этот метод является очень важным для синтеза полифункциональных тиолов, содержащих наряду с меркаптогруппой такие группы как NH_2 , OH , SH и др.



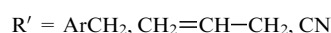
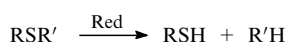
2. Алкилирование (арилирование) соединений двухвалентной серы с последующим расщеплением образующихся продуктов

Этот метод синтеза тиолов, широко применяемый в лабораторной практике, базируется на создании связи $C-S$ с последующим превращением образующихся продуктов в тиолы. Образование связи $C-S$ в результате нуклеофильного замещения галогена может происходить при взаимодействии соответствующих алкил- и арилгалогенидов с производными тиоугольной кислоты, тиомочевинной, тиокарбаматами, дитиокарбаматами, ксантогенатами, тиофосфонатами и тиосульфонатами.^{4, 77, 92, 93} Ценность этих методов заключается в том, что промежуточные соединения легко гидролизуются до тиолов, что очень удобно в препаративном отношении и часто используется в лабораторной практике для получения самых различных тиолов.

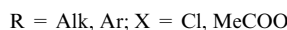
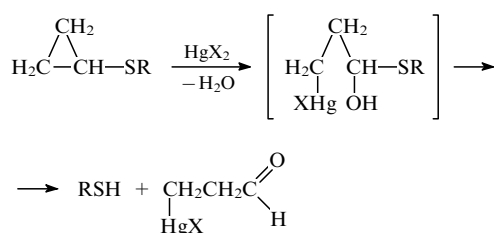
В качестве алкилирующих агентов для алкилирования тиомочевин используют также спирты в присутствии HBr и диалкилсульфаты.⁷⁷ Арилирование тиомочевин и ксантогенатов можно осуществлять также солями диазония.⁷⁷

3. Расщепление сульфидов

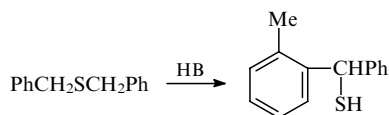
Хотя расщепление связи $\text{C}-\text{S}$ протекает более легко по сравнению с расщеплением связи $\text{C}-\text{C}$ или неактивированной связи $\text{C}-\text{H}$, восстановительное расщепление сульфидов не нашло широкого применения в синтезе тиолов, за исключением специальных случаев. Как правило, в этих случаях используются сульфиды, в которых явно выражена тенденция к предпочтительному расщеплению лишь одной из двух связей $\text{C}-\text{S}$, т.е. несимметричные сульфиды, содержащие у атома серы такие группы как аллильные, бензильные, нитрильные и др.⁴



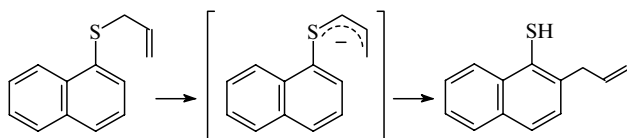
В качестве восстановителей используют литий в этиламине, натрий в жидком аммиаке, никель Ренея в кипящем этиловом спирте, NaBH_4 в изопропиловом спирте, а также LiAlH_4 .⁹⁴ Расщепление циклопропилалкил(арил)сульфидов протекает в присутствии галогенидов ртути и ацетата ртути.⁹⁵



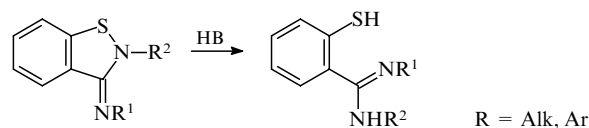
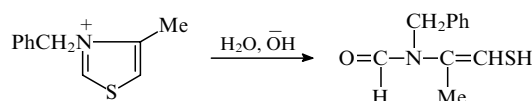
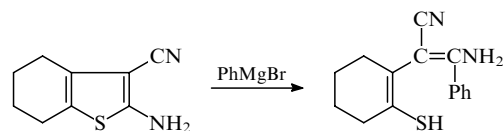
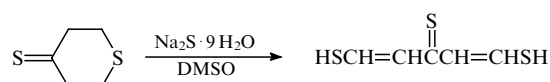
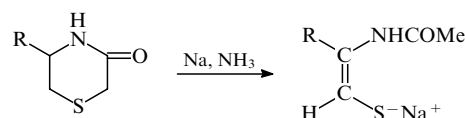
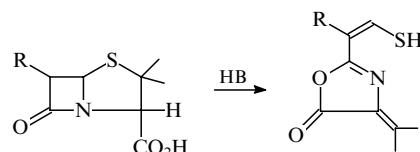
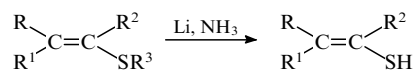
Расщепление алкилтрихлорметилсульфидов⁹⁶ проводят в присутствии соляной кислоты, а трифторметилсилилсульфидов⁹⁷ – в присутствии иодистого водорода. В некоторых случаях восстановительное расщепление сопровождается различными перегруппировками. Так, например, расщепление дибензилсульфида в присутствии оснований сопровождается перегруппировкой Соммле.⁹⁸



Отмечается,⁹⁹ что расщепление аллилнафтилсульфидов сопровождается (3,3)-сигматропной перегруппировкой.



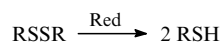
Расщепление винилсульфидов литием в жидком аммиаке¹⁰⁰ является препаративным методом синтеза ентиолов, которые образуются также при расщеплении некоторых гетероциклических соединений.^{101–106}



Восстановительному расщеплению с образованием соответствующих тиолов подвергаются и другие гетероциклические соединения, такие как пенициллин,¹⁰⁷ циклические аллилсульфиды,¹⁰⁸ 2-тиофенкарбоновые кислоты.¹⁰⁹

4. Восстановление S-функций

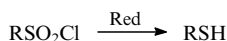
Препаративное значение в синтезе тиолов преимущественно имеет восстановление дисульфидов и сульфохлоридов. Восстановление дисульфидов используется в синтезе алифатических, ароматических и гетероциклических тиолов.



В качестве восстановителей используют цинк в уксусной,¹¹⁰ соляной^{111,112} и серной¹¹³ кислотах, металлический натрий в ксилоле,¹¹⁴ диэтиловом эфире¹¹⁵ и жидком аммиаке,^{116,117} литийалюминийгидрид в эфире или тетрагидрофуране,¹¹⁸ гидросульфид натрия в спирте,^{119,120} формамидинсульфиновую кислоту.¹²¹ Для восстановления некоторых ди- и полисульфидов в тиолы используют также трифенилфосфин и борогидрид натрия, а в случае восстановления дисульфидной группировки в белках используют реагенты типа салициловой кислоты.⁴

Присоединение монохлористой серы к алкенам с последующим восстановлением ди-(2-хлоралкил)дисульфидов является одним из препаративных методов получения 2-хлоралкантиолов.¹²¹

Восстановление сульфохлоридов наиболее часто используется в синтезе ароматических^{4,77} и гетероциклических¹²² тиолов и значительно реже в синтезе алифатических⁷⁷ тиолов.



В качестве восстановителей используют цинковую пыль в соляной и серной кислотах,^{123–126} олово в соляной кислоте,¹²⁷ дихлорид олова,¹²⁸ порошок железа,¹²⁹ амальгаму алюминия,^{130,131} сульфиты щелочных металлов,¹³² красный фосфор и иод в уксусной кислоте,¹³³ литийалюминийгидрид.¹³⁴ Последний иногда применяют при восстановлении сульфокислот до тиолов.¹³⁵ В редких случаях в синтезе тиолов используют восстановление сульфидных кислот цинком в кислой среде,^{136–138} дитиокарбаматов комплексом $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в толуоле,¹³⁹ а также восстановительное расщепление тиолсульфонатов цинком в кислой среде.⁴

5. Синтез тиолов из тионов

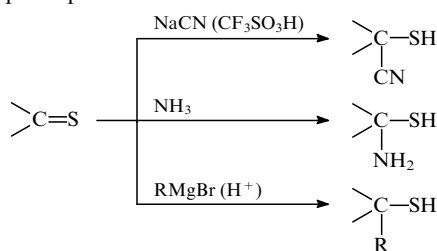
Разработано несколько вариантов синтеза тиолов на основе тионов. Один из этих вариантов состоит в превращении тиокарбонильной группы в меркаптогруппу при взаимодействии тионов с бутиллитием, а также другими металлоорганическими соединениями.^{4, 140}



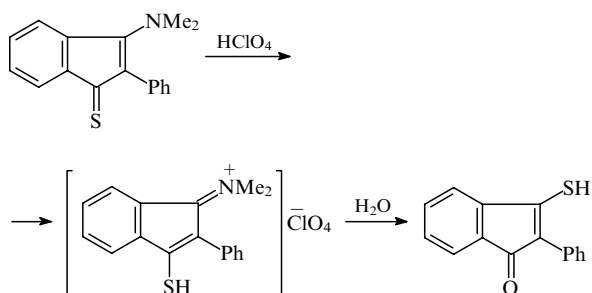
Наряду с тиолами в реакционной смеси присутствуют и другие продукты, в частности, сульфиды, образующиеся в результате присоединения металлоорганических соединений по связи $\text{C}=\text{S}$.

Предполагается,⁴ что промежуточными в этой реакции являются дианионы, образующиеся в результате взаимодействия тионов с металлоорганическими соединениями. Такое предположение в некоторой степени подтверждается тем, что дианион тиобензальдегида превращается в соответствующие тиолы и сульфиды при реакции с электрофильными реагентами.¹⁴¹

Образование соответствующих тиолов наблюдалось также при взаимодействии тиокарбонильной группы с синильной кислотой,^{142, 143} аммиаком,¹⁴⁴ реактивами Гриньяра.¹⁴⁵

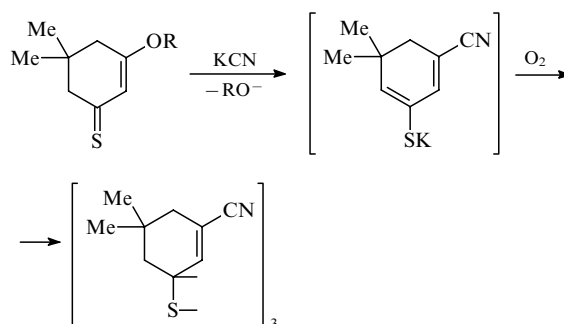


Участие тиокарбонильной группы в системе сопряженных связей способствует ее превращению в меркаптогруппу. Отмечается,¹⁴⁶ например, что 3-(N,N-диметиламино)-2-фенил-1-индентийон легко превращается в присутствии хлорной кислоты в ацетоне в перхлорат N,N-диметил-3-меркапто-2-фенил-1-инденимина, который гидролизует по связи $\text{C}=\text{N}$ с образованием 3-меркапто-2-фенил-1-инденона.

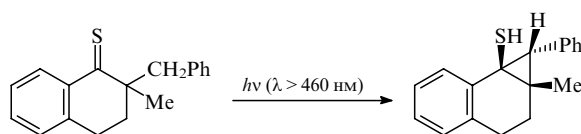


3-Алкокси-5,5-диметил-2-циклогексен-1-тионы при взаимодействии с цианистым калием в метаноле легко превра-

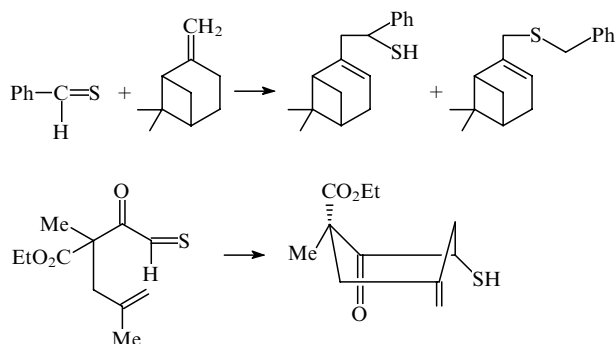
щаются в 3-циано-5,5-диметил-2,6-циклогексадиен-1-тиолят калия, который тримеризуется в 1,3,5-тритиан.¹⁴⁷



2-Метил-2-бензилтетралинтион-1 легко превращается в изомерный тиол при УФ-облучении.¹⁴⁸



Тиокарбонильная группа как 2π-компонент может принимать участие в реакции присоединения к связи $\text{C}=\text{C}$ с образованием тиолов.^{149, 150}

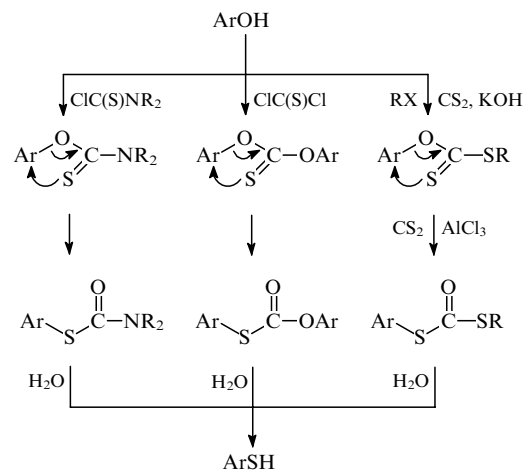


6. Другие методы получения тиолов

Одним из методов превращения метиларилсульфидов в тиофенолы является исчерпывающее хлорирование метильной группы с последующим метанолизом продукта хлорирования.¹⁵¹



В основе метода превращения фенолов в тиофенолы лежит перегруппировка Ньюмена — Кворта.⁴



В синтезе гетероциклических тиолов широко используются реакции конденсации тиомочевин с различными бифункциональными соединениями, а также реакции сероуглерода с amino- и гидроксилсодержащими соединениями.^{4, 77, 152–154}

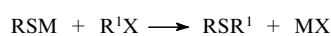
IV. Синтезы на основе тиолов

1. Синтез соединений двухвалентной серы

а. Синтез сульфидов

Разработано несколько методов синтеза сульфидов на основе тиолов.

Алкилирование (арилирование) тиолов. Симметричные и несимметричные сульфиды относительно легко образуются при взаимодействии тиолов^{77, 155–159} и тиолятов металлов^{160–171} с алкилгалогенидами и арилгалогенидами.

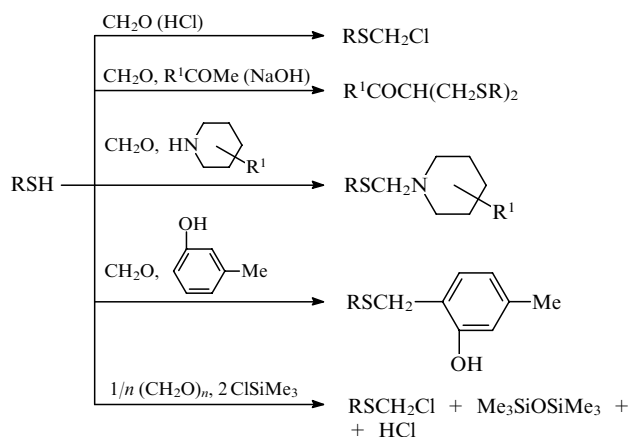


M = H, Na, K, Ag; X = Cl, Br, I; R = Alk, Ar, Het; R¹ = Alk, Ar.

Использование алкилбромидов в этой реакции является более предпочтительным, так как алкилхлориды не всегда являются достаточно реакционноспособными, а алкилиодиды могут вызывать побочные реакции, протекающие с образованием дисульфидов.^{4, 77}

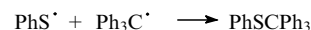
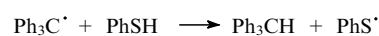
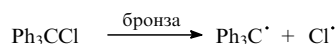


Образование дисульфидов наблюдалось также в случае применения некоторых алкилхлоридов, в частности, дифенилхлорметана¹⁷² и четыреххлористого углерода.¹⁷³ В качестве алкилирующих агентов в некоторых случаях используют также спирты в присутствии минеральных кислот^{77, 174, 175} и алколяты натрия в присутствии фосфониевых солей,¹⁷⁶ диалкилсульфаты,⁴ диалкилкарбонаты,^{177, 178} алкиловые эфиры фосфористой,¹⁷⁹ фосфорной,¹⁸⁰ азотной¹⁸¹ и алкилсульфиновых¹⁸² кислот, алкоксиформамидины,¹⁸³ метиловые эфиры фенолов,¹⁸⁴ алкиламины¹⁸⁵ и диамины,¹⁸⁶ эпокси-^{187, 188} и тиоэпоксисоединения,⁴ этиленимины,⁷⁷ пиридиновые,¹⁸⁹ сульфониевые,¹⁹⁰ иодониевые¹⁹¹ и diaзониевые⁷⁷ соли. В синтезе сульфидов, содержащих метиленовую группу, широко используют в различных вариантах формальдегид,^{192–195} параформальдегид^{196, 197} и триоксан.¹⁹⁸

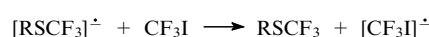
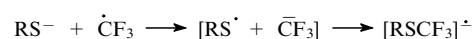
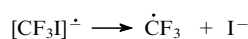
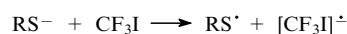


Алкилирование тиолов алкилгалогенидами нормального строения протекает, как правило, по механизму S_N2, переходное состояние которого дополнительно стабилизировано d-орбитальным резонансом.⁴

Взаимодействие трифенилхлорметана с тиофенолом в присутствии бронзовых опилок протекает по радикальному механизму.¹⁹⁹

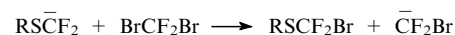
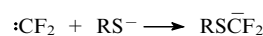
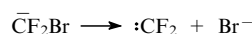
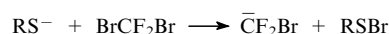


Реакции перфторметаниодидов^{200–208} и перфторметанбромидов²⁰⁹ с тиолятами протекают в присутствии ультрафиолетового света по ион-радикальному механизму S_{RN}1 (см.²¹⁰).



Показано,^{211, 212} что реакция ион-радикального перфторалкилирования имеет общий характер и может использоваться в случае перфторалкилиодидов и перфторалкилбромидов любой длины цепи и строения, а также в случае α,ω-диодперфторалканов.

Взаимодействие CF₂Br₂ с тиофенолятами протекает по цепному карбенному механизму.²¹³



Как полагают авторы работ^{206, 213} в случае взаимодействия CF₂BrCl и PhSCF₂Br с тиолятами возможно сосуществование двух механизмов: карбенного и ион-радикального, в то время как взаимодействие ClCH₂CF₂Cl, BrCH₂CF₂Cl, CHCl₂CF₂Cl с тиолятами протекает через стадию отщепления хлористого водорода и присоединения тиолят-аниона к диформетиленовой группе галогенолефина.²¹⁴ Не исключено, что замещение атома галогена у ненасыщенного атома углерода также осуществляется через стадию отщепления галогеноводорода.^{215–218}

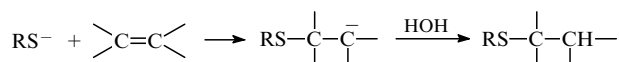
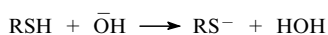
Таким образом, процесс алкилирования тиолов галогеналкилами может протекать по разным механизмам, что обусловлено в первую очередь строением исходного галогеналкила, а также условиями проведения реакции алкилирования, что детально рассматривается в монографии²¹⁹.

Арилирование тиолов (тиолятов) галогенарилами, в которых атом галогена активирован присутствием сильных электроноакцепторных групп в орто- и пара-положениях, протекает относительно легко по механизму S_N2ar, в стабилизации σ-комплекса которого принимают участие d-орбитали атома серы.^{4, 77, 220–222} Кроме атома галогена возможно замещение на группу RS и других атомов и групп (NO₂, H и др.), активированных сильными электроноакцепторными орто- и пара-заместителями.^{34, 223} Замещение неактивированного атома галогена в ароматическом ядре на группу RS протекает в относительно жестких условиях^{224–232} предположительно по механизму элиминирования-присоединения.²²⁷ Арилирование серебряной соли трифторметантиола можно осуществлять с помощью солей арилдиазония.²²⁸

Тиолирование ненасыщенных соединений. Сульфиды относительно легко образуются в результате присоединения тиолов к ненасыщенным связям (C=C, C=O и C=N).

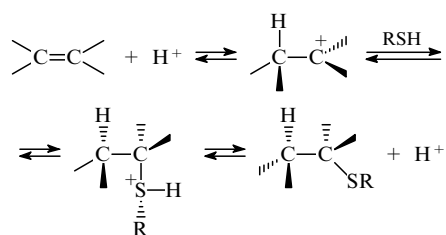
Присоединение тиолов к соединениям, содержащим связь $C=C$, известно давно и относительно хорошо изучено.^{4, 11, 12} Многие из этих реакций лежат в основе препаративных методов синтеза сульфидов.

В зависимости от условий, присоединение тиолов к этиленовой связи может проходить по нуклеофильному, электрофильному и радикальному механизмам. Нуклеофильное присоединение тиолов к этиленовой связи, как правило, протекает в щелочной среде или в присутствии основных катализаторов, а частицей, атакующей sp^2 -гибридизованный атом углерода, является тиолят-анион.

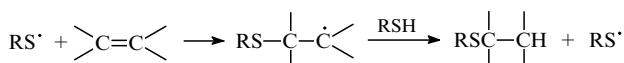


Поэтому нуклеофильное присоединение тиолов к полимеризованной двойной связи осуществляется легко при наличии у двойной связи электроотрицательных атомов и электроноакцепторных групп. При этом тиольный фрагмент присоединяется к электронодефицитному атому углерода двойной связи, который, как правило, находится в β -положении (присоединение по правилу Марковникова). Описано нуклеофильное присоединение тиолов к акролеину,⁷⁷ винилиденхлориду,^{229, 230} акрилонитрилу,^{231, 232} ненасыщенным карбоновым кислотам и их эфирам,^{232–235} также другим ненасыщенным карбонильным соединениям,^{235–239} ненасыщенным сульфонам,^{240, 241} винилпиридинам,²⁴² винилпирролам,²⁴³ винилпиразолам.²⁴⁴ Нуклеофильное присоединение тиолов к маленимидам используется для модификации тиольных ферментов при изучении взаимосвязи их строения и функции.⁴ Так, например, для определения числа SH-групп в белках, а также для выяснения реакционной способности этих групп, часто применяют флуоресцирующий агент N-(флуорантенил-3)маленимид, который связывается с белком, реагируя с его SH-группами.

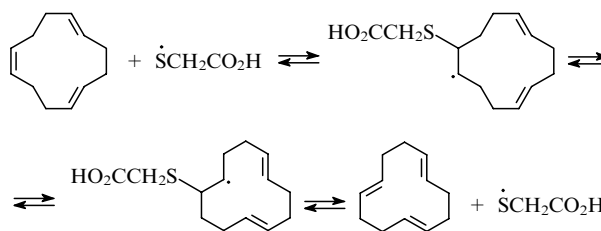
Электрофильное присоединение тиолов к двойной связи^{244, 245} протекает в кислой среде или в присутствии кислотных катализаторов (HCl, AlCl₃, SO₂Cl₂ и др.) через стадию образования карбокатиона.¹²



Радикальное присоединение тиолов к двойной связи осуществляется в присутствии пероксидов или ультрафиолетового света (фотоприсоединение) не по правилу Марковникова и часто сопровождается изомеризацией исходных ненасыщенных соединений.^{11, 12, 246}

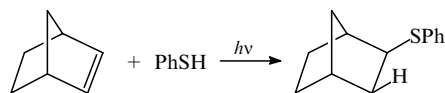


Отмечается,⁴ что в изомеризации ненасыщенных соединений принимают участие тиольные радикалы. Так, например, *(Z,E,E)*-циклододекатриен-1,5,9 в присутствии 1 эквивалент тiogликолевой кислоты легко превращается в соответствующий *(E,E,E)*-изомер по механизму «включения-выключения».²⁴⁷

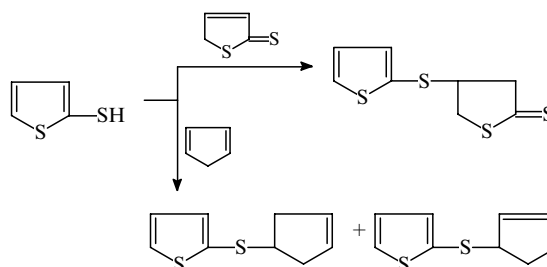


С учетом необычайной склонности тиильных радикалов к преимущественной реакции с (*Z*)-алкеновой группировкой, этот метод изомеризации нашел применение в органическом синтезе и, в частности, для превращения олеиновой кислоты в (*E*)-октадецен-9-овую кислоту, которое протекает в присутствии этантиола.²⁴⁸

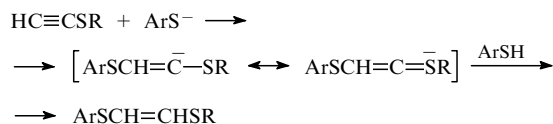
Фотоприсоединение тиолов к связи $C=C$ приводит, как правило, к продуктам, стереохимия которых обусловлена строением исходного ненасыщенного соединения. Так, например, в случае фототилирования норборнена образуется *экзо-шис*-аддукт.⁴



С учетом того факта, что тиольные радикалы легко получаются из тиолов, например, при облучении светом при 253.7 нм, можно предположить, что реакция автокислоразложения 2-тиофениола^{249, 250} и его присоединение к цикlopentadienu²⁵¹ также протекают по механизму радикального присоединения.

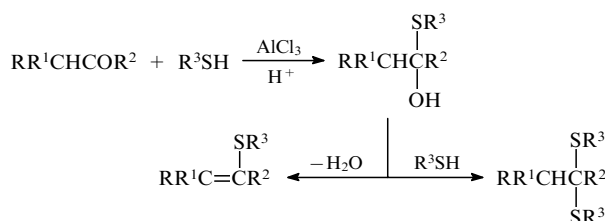


Ненасыщенные сульфиды легко образуются и в случае присоединения тиолов к ацетиленовым углеводородам.^{4, 11, 12} При этом присоединение тиолов к тройной связи может проходить как по нуклеофильному, так и по радикальному механизмам. Нуклеофильное присоединение тиолов к ацетиленовой связи протекает в щелочной среде и, в зависимости от условий реакции, вида растворителя, а также строения реагирующих веществ, может приводить к продуктам, имеющим различное пространственное строение. Описано нуклеофильное присоединение тиолов к ацетилену,^{252, 253} фенил-ацетилену,^{254, 255} алкоксиацетиленом,^{256–258} ацетилацетиленом,^{259, 269} ацетиленкарбоновым кислотам и их производным,^{261–263} диэтоксифосфонилацетилену,²⁶⁴ алкилсульфонилацетиленом,²⁶⁵ триалкилгермилацетиленом,²⁶⁶ диацетиленом.²⁶⁷ Особенно легко протекает нуклеофильное присоединение тиолов к алкилтиоацетиленам,^{12, 268} что обусловлено дополнительной стабилизацией промежуточного карбаниона с участием *3d*-орбиталей атома серы.



Радикальное присоединение тиолов к тройной связи протекает при облучении ультрафиолетовым светом или в присутствии инициаторов радикальных процессов (пероксидов, гидропероксидов, азосоединений и др.), способствующих возникновению тиольных радикалов. Радикальное присоединение тиолов к ацетилену^{269, 270} проходит в жестких условиях, в то время как пропаргиловый спирт,¹² фенил-ацетилен,¹² этоксиацетилен,²⁷¹ этоксикарбонилацетилен,²⁷¹ ацетиленкарбоновая кислота,²⁷¹ 1-карбокси-2-этилтиоацетилен,²⁷² винилацетилен,²⁷³ триалкилсилилацетилен,^{274, 275} 1-фенил-2-триалкилсилилацетилен²⁷⁶ относительно легко присоединяют тиолы по радикальному механизму.

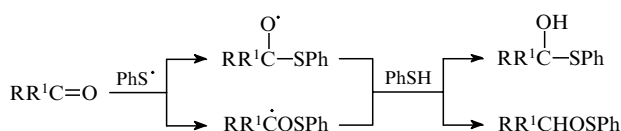
Присоединение тиолов к связи C=O карбонильных соединений в присутствии кислотных катализаторов приводит к нестабильным α -гидроксилсодержащим сульфидов, которые могут претерпевать дегидратацию с образованием ненасыщенных сульфидов²⁷⁷ или реагировать с избытком тиола, давая тиацетали.^{278, 279} Этот метод получения тиацеталей нашел широкое применение в лабораторной практике в качестве препаративного.



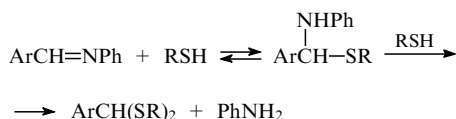
В присутствии триалкилхлорсиланов присоединение тиолов к карбонильным соединениям приводит к образованию сульфидов, содержащих в α -положении триалкилсилоксановую группу.²⁸⁰



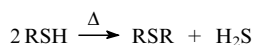
В случае радикального присоединения тиолов к связи C=O карбонильных соединений тиольный радикал может присоединяться как к углероду, так и к кислороду карбонильной группы.^{281, 282}



Присоединение тиолов к связи C=N иминов приводит к образованию α -аминосulfидов, которые при наличии избытка тиола также превращаются в тиацетали;^{283–287} метод имеет препаративное значение и широко применяется в лабораторной практике.



Конденсация тиолов. Межмолекулярная конденсация тиолов, которая протекает при повышенной температуре или в присутствии катализаторов, иногда используется для получения сульфидов.

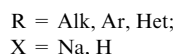
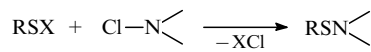


В случае β -меркаптоантрахинона⁷⁷ конденсация проходит при незначительном нагревании, в то время как конден-

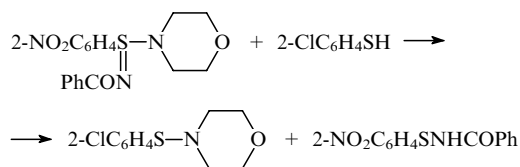
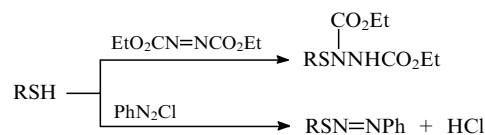
сация других ароматических тиолов протекает при более высоких температурах.²²⁴ Применение таких катализаторов как сульфиды кадмия, цинка, оксид алюминия,⁷⁷ треххлористый алюминий^{286, 287} позволяет несколько снизить температуру этого процесса.

б. Синтез сульфенамидов

Аминирование тиолов N-хлораминами,^{288–290} N-хлорамидами,²⁹¹ N-хлоримидами^{292–294} является одним из препаративных методов получения незамещенных и замещенных по атому азота сульфенамидов.



Значительно реже в качестве аминирующих агентов используют алифатические амины в присутствии окислителей,^{290, 295} натриевую соль гидроксиламинсерной кислоты²⁹⁶ и производные оксазиридина.²⁹⁷ Отмечалось образование сульфенамидов при взаимодействии тиолов с азо- и диазосоединениями⁴ и некоторыми производными иминосульфиновых кислот,²⁹⁸ однако эти методы не имеют препаративного значения.

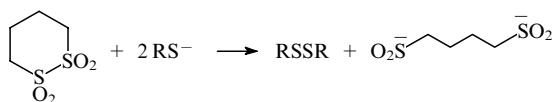


в. Синтез дисульфидов

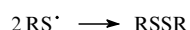
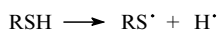
Окисление тиолов различными окислителями является одним из наиболее распространенных препаративных методов получения дисульфидов.⁴



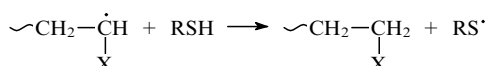
В качестве окислителей может быть использован широкий набор реагентов, в том числе кислород,²⁹⁹ пероксид водорода,³⁰⁰ галогены и галогенирующие агенты,^{4, 301–304} N-галогенамины и N-галогенамиды,^{4, 305} треххлористое железо,⁷⁷ 1,3-диодпропин,³⁰⁶ четыреххлористый углерод³⁰⁷ и другие органические и неорганические реагенты. С учетом возможности дальнейшего окисления дисульфидов выбор подходящего окислителя имеет существенное значение и обусловлен легкостью окисления, которая возрастает от третичных к вторичным и первичным меркаптанам и далее к тиофенолам.⁷⁷ Реакция окисления меркаптогруппы до дисульфидной играет важную роль в образовании третичной структуры белков, а также в других биохимических процессах. Отмечается,³⁰⁸ что флавины, анаэробно окисляя избыток тиола в дисульфид, восстанавливаются до дигидрофлавинов. Тетраоксид 1,2-дителиана количественно окисляет тиолат-ион в дисульфид.³⁰⁹



Предполагают,⁴ что эта реакция имеет место в биологических системах. Диметилловый эфир дитио-*бис*-(тио-муравьиной) кислоты в присутствии пиридина окисляет тиолы в дисульфиды с количественным выходом.³¹⁰ Фотолиз или радиолиз тиолов и сульфидов приводит к тиольным радикалам, которые в результате рекомбинации или взаимодействия с молекулами растворителя образуют дисульфиды.^{4, 311, 312}



Легкость образования тиольных радикалов лежит в основе использования тиолов в качестве перехватчиков радикалов в различных процессах, таких, например, как защита от радиации,⁴ стабилизация полимерных материалов,⁸ регулирование роста цепи в радикально-цепных процессах.³¹³ Так, например, в промышленности в качестве регулятора молекулярной массы широко используется додецилмеркаптан.³¹⁴ В основе этого процесса лежит следующая реакция:

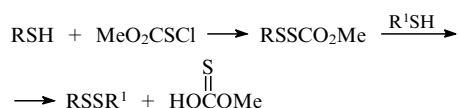


Целый ряд препаративных методов получения как симметричных, так и несимметричных дисульфидов базируется на реакции нуклеофильного замещения с участием тиолов или тиолят-анионов и различных сульфенильных производных, таких, например, как сульфенилгалогениды,^{315–327} сульфенилтиоцианаты,^{4, 77, 328} сульфенамиды,^{329–333} симметричные дисульфиды^{334–336} и трисульфиды,³³⁷ тиосульфаты,^{4, 77} соли Бунте.^{4, 77} С учетом широкой возможности варьирования R и R¹, некоторые из этих методов и, в частности, взаимодействие тиолов с сульфенилгалогенидами стали незаменимыми для синтеза несимметричных дисульфидов.

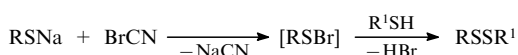


R = Alk, Ar, Het; R¹ = Alk, Ar; X = H, Na, Ag;
Y = Cl, Br, NR², NHAr, N-phtalimido,
SR², SSR², SO₂Ar, SO₂Na, SCN

Эфиры RSSCO₂Me, получаемые взаимодействием тиолов с метоксикарбонилсульфенилхлоридом, легко реагируют с тиолами с образованием дисульфидов.

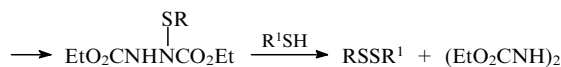


В литературе³³⁹ описан так называемый бромциановый метод превращения тиолов в несимметричные дисульфиды, который заключается во взаимодействии тиола с сульфенилбромидом, образующимся в результате взаимодействия бромциана с тиолятом натрия.



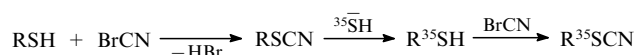
Удобным способом получения несимметричных дисульфидов является реакция тиолов с диэтиловым эфиром азоди-

карбоновой кислоты с последующим расщеплением образующегося аддукта.⁴



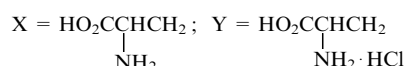
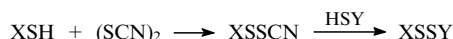
г. Синтез тиоцианатов и сульфенилтиоцианатов

Реакция тиолят-анионов или тиолятов тяжелых металлов с галогенцианами приводит к образованию тиоцианатов.⁴ На основе этой реакции разработан синтез меченых тиоцианатов.³⁴⁰



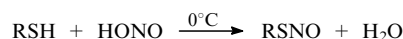
В качестве цианирующих агентов используют также перхлораты и фторбораты 4-диметиламино-1-цианопиридина³⁴¹ и 2-нитро-5-тиоцианатобензойную кислоту.³⁴²

Реакция тиолов с дитиоцианом приводит к сульфенилтиоцианатам, при дальнейшем взаимодействии которых с тиолом могут образовываться дисульфиды. Такая последовательность превращений положена в основу синтеза цистина.³⁴³



д. Синтез тионитритов и тионитратов

На холоде тиолы реагируют с азотистой кислотой с образованием S-нитрозосоединений или тионитритов, которые являются относительно устойчивыми лишь в случае третичных тиолов.³⁴⁴



R = *t*-Bu, MeCO

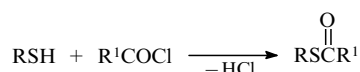
В качестве нитрозирующих агентов используют также хлористый нитрозил и эфиры азотистой кислоты.³⁴⁴ Взаимодействие тиолов с эквивалентным количеством оксида азота(IV) также приводит к образованию тионитритов, которые в присутствии избытка оксида превращаются в тионитраты.³⁴⁵



R = *t*-Bu, MeCO

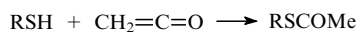
е. Синтез тиоловых эфиров

Ацилирование тиолов хлорангидридами карбоновых кислот является основным препаративным методом получения тиоловых эфиров карбоновых кислот.⁷⁷

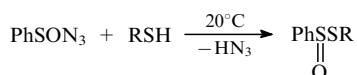


Эта реакция часто очень гладко протекает и в отсутствие оснований, но обычно ее проводят по методу Шот-

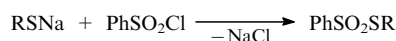
тена – Баумана⁷⁷ или в присутствии пиридина и триэтиламина. Вместо тиолов иногда применяют тиолаты щелочных³⁴⁶ и других металлов,³⁴⁷ а в качестве ацилирующих агентов используют также карбоновые кислоты,^{348, 349} их ангидриды³⁵⁰ и ацилазиды.³⁴⁶ Присоединение тиолов к кетену приводит к образованию тиоловых эфиров уксусной кислоты,⁴ однако этот метод практически не используется в лабораторной практике из-за малой доступности кетена.



В литературе описано³⁵¹ получение тиоловых эфиров бензолсульфиновой кислоты взаимодействием тиолов с бензолсульфенилазидом.

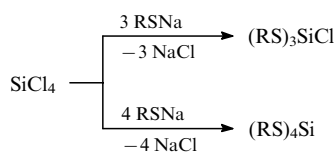


Тиоловые эфиры сульфокислот образуются при взаимодействии тиолатов натрия с сульфохлоридами.³⁵²



ж. Синтез соединений со связью Si – S

Тиолаты щелочных металлов относительно легко реагируют с четыреххлористым кремнием с образованием, в зависимости от соотношения реагирующих веществ, триалкилтиохлор- или тетраалкилтиосиланов.^{353, 354}



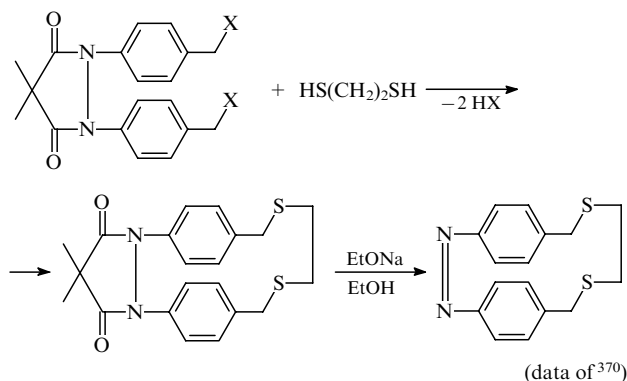
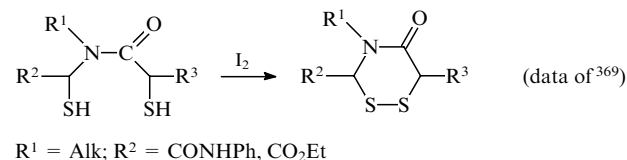
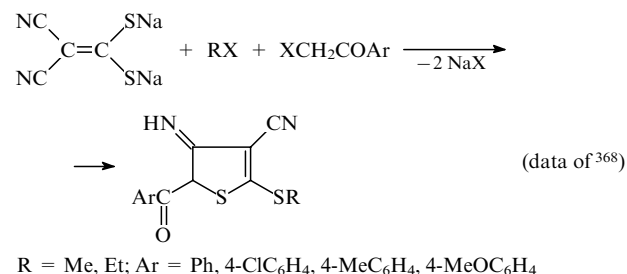
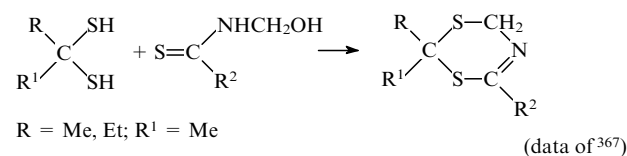
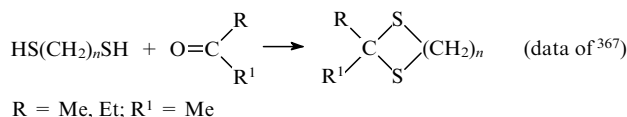
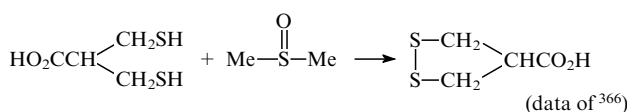
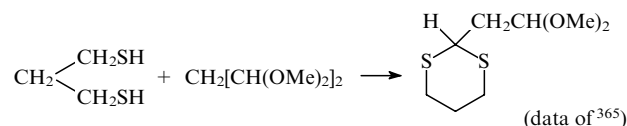
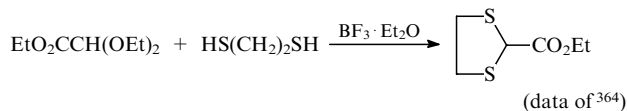
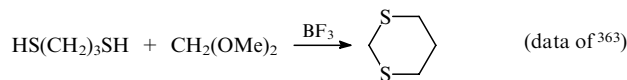
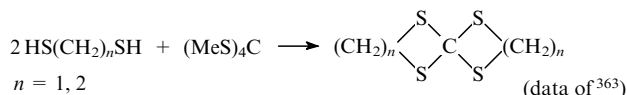
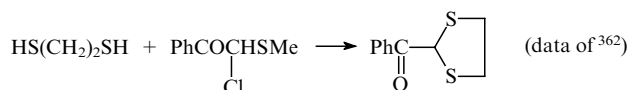
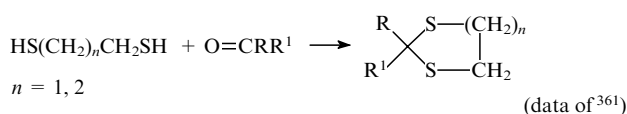
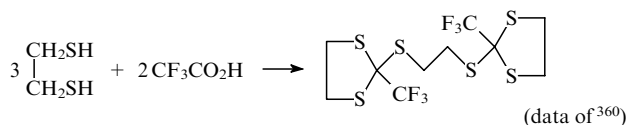
R = Me, Et, Pr

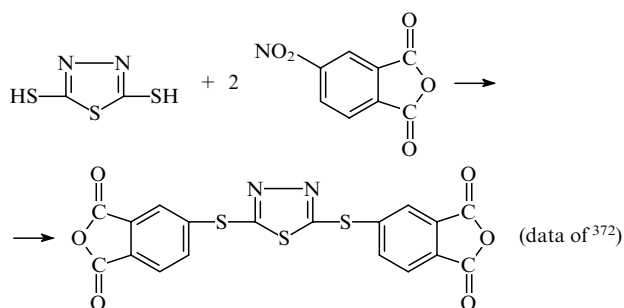
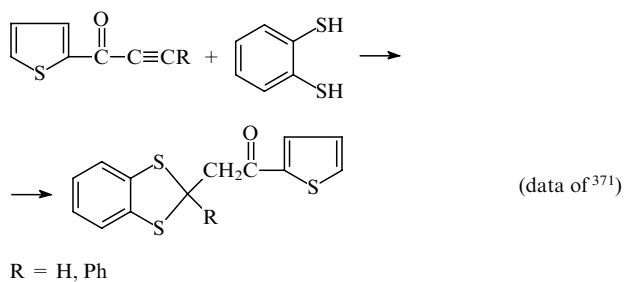
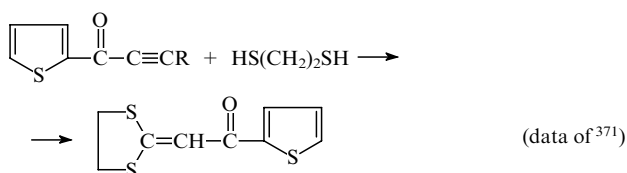
Для силилирования тиолов применяют также тригалогеналкил-,³⁵⁵ триалкилхлорсиланы,^{356, 357} алкилсилилазы.^{358, 359}

з. Синтез гетероциклических соединений

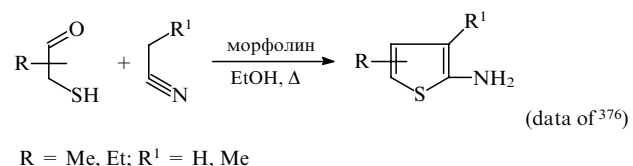
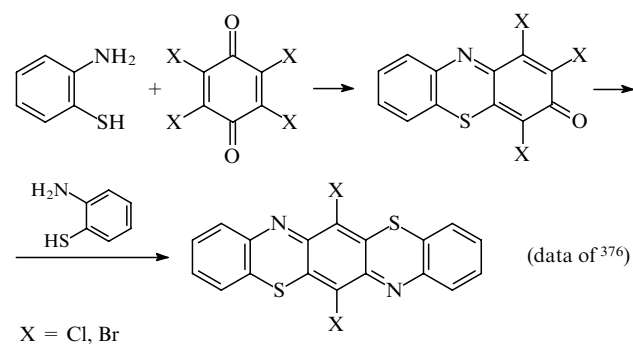
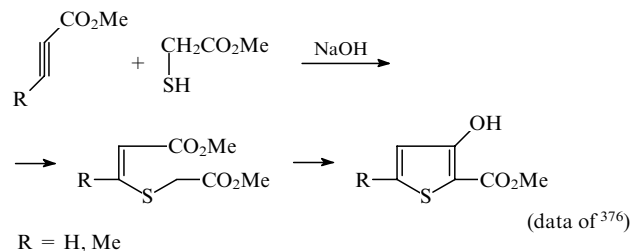
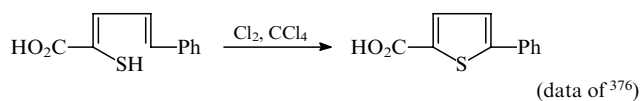
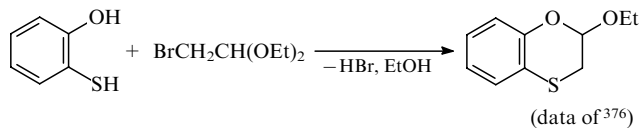
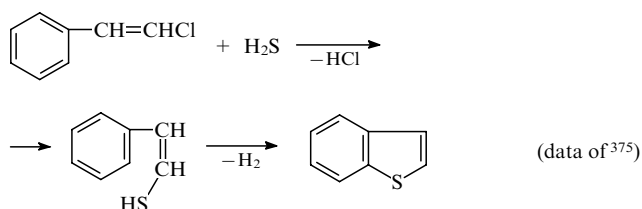
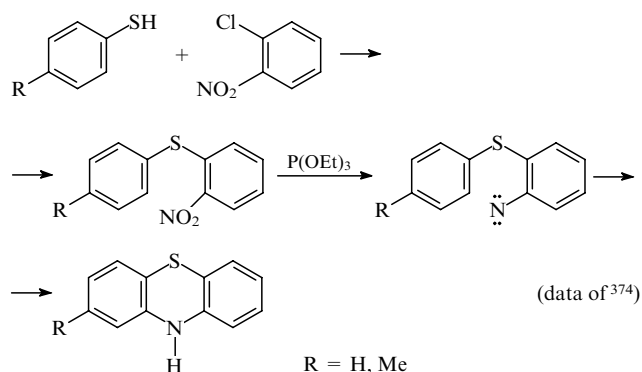
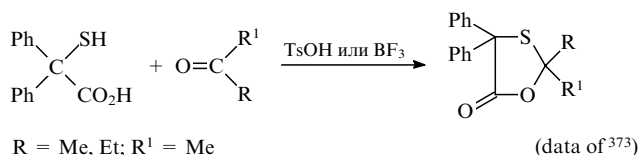
На основе реакций, характерных для группы SH, разработан целый ряд синтезов различных гетероциклических соединений. В этих синтезах, как правило, используют тиолы, содержащие две группы SH или полифункциональные тиолы.

Синтезы на основе дитиолов





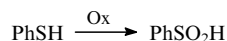
Синтезы на основе полифункциональных тиолов



2. Синтез соединений четырехвалентной серы

а. Синтез сульфоновых кислот и их производных

Окисление тиолов с целью получения сульфоновых кислот используется в редких случаях, так как образующиеся сульфоновые кислоты легко могут окисляться до сульфокислот. Однако в некоторых случаях ^{4, 377–379} окисление все же применяют в синтезе сульфоновых кислот.

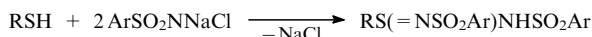


В качестве окислителей используют хлор, бром, иод, пероксид водорода, *m*-хлорпербензойную кислоту. Для синтеза хлорангидридов сульфоновых кислот иногда используют окислительное хлорирование тиолов. ^{380, 381} Эфиры сульфоновых кислот образуются при окислении тиолов тетраацетатом свинца в присутствии спиртов. ⁴

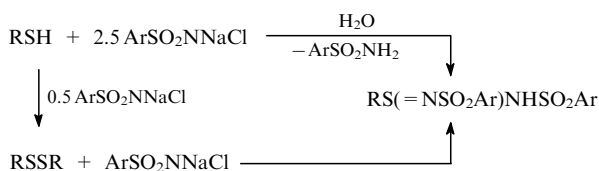
б. Синтез амидов иминосульфиновых кислот

Окислительное иминирование тиолов N-хлорсоединениями. Первые представители амидов иминосульфиновых кислот – N-аренсульфониламиды-N'-аренсульфонилиминосульфино-

вых кислот или *N,N'*-*bis*-(аренсульфонил)сульфинамидины были получены взаимодействием тиолов с натрийхлорамидами сульфокислот в водных средах.³⁸²



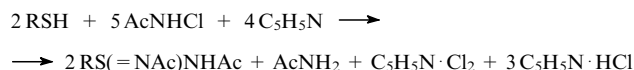
Выходы амидов иминосульфиновых кислот в этой реакции невысокие, так как часть натрийхлорамида сульфокислоты расходуется на окисление тиола до дисульфида.



Образование дисульфидов в качестве промежуточных соединений наблюдалось также в случае окислительного иминирования натрийхлорамидами сульфокислот алкантиолов,³⁸³ арилтиолов,³⁸⁴ 8-меркаптохинолина,³⁸⁵ арилкарбамоил-,³⁸⁶ алкоксихарбонилметантиолов.³⁸⁷ Из этого следует, что процессы иминирования тиолов и дисульфидов натрийхлорамидами сульфокислот аналогичны и что первой стадией иминирования тиолов является их окисление до дисульфидов. Эта стадия не является лимитирующей, так как скорость окисления тиолов до дисульфидов различными окислителями снижается в ряду⁸²

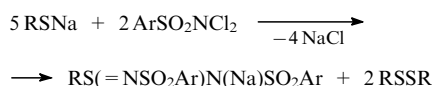


в то время как реакционная способность тиолов по отношению к натрийхлорамидам сульфокислот изменяется в обратном направлении и, как показано в литературе,³⁸⁴ обусловлена их кислотными свойствами. Тиолы с $pK_a > 7$ относительно легко иминируются натрийхлорамидами сульфокислот. Снижение pK_a тиолов до 5–6 приводит к снижению скорости иминирования и выхода амидов иминосульфиновых кислот. Тиолы с $pK_a < 5$ не иминируются натрийхлорамидами сульфокислот. Как правило, такие тиолы содержат у атома серы сильные электроноакцепторные группы, понижающие ее нуклеофильность. Иминирование тиолов N-хлорамидами карбоновых^{388, 389} и фосфорных³⁹⁰ кислот проводят в безводных органических растворителях в присутствии пиридина.



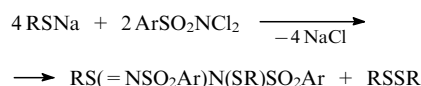
R = Alk, Ar, Het; Ac = ArCO, (PhO)₂PO

Окислительное иминирование тиолятов натрия N-дихлорсоединениями. Взаимодействие тиолятов натрия с дихлорамидами сульфокислот в безводных органических растворителях приводит к образованию натриевых солей *N,N'*-дизамещенных амидов иминосульфиновых кислот.³⁹¹

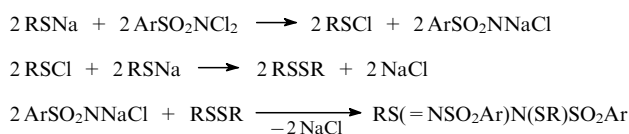


Эта реакция получила широкое распространение в ряду алкантиолов,^{383, 392} производных тиомочевин,³⁹³ 8-меркаптохинолина^{394–397} и других гетероциклических тиолов.^{398–400} В качестве иминирующих агентов применяют дихлорамиды карбоновых^{401–404} и фосфорных⁴⁰⁵ кислот, а также *N,N*-дихлордицианозетилмочевину.⁴⁰⁶ Показано,⁴⁰⁷ что реакционная способность тиолятов натрия по отношению к N-дихлорамидам обусловлена кислотными свойствами тиолов. Натриевые соли тиолов с $pK_a > 8$

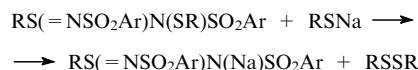
относительно легко иминируются N-дихлорамидами, снижение pK_a тиолов до 5–7 приводит к снижению реакционной способности тиолятов натрия по отношению к N-дихлорамидам. Натриевые соли тиолов с $pK_a < 5$ не иминируются N-дихлорамидами. Установлено,⁴⁰⁸ что промежуточными соединениями в этой реакции являются N-арилсульфенил-*N,N'*-*bis*-(аренсульфонил)арилсульфинамидины, образование которых наблюдалось⁴⁰⁹ в случае взаимодействия тиофенолятов натрия с дихлорамидами сульфокислот в безводном четыреххлористом углеводе при соотношении реагирующих веществ 4:2.



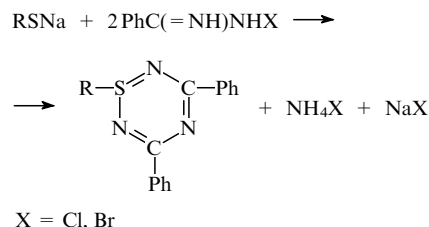
Предполагают,⁴⁰⁸ что образование этих соединений происходит в результате следующих превращений:



В присутствии еще одного моля тиофенолята натрия N-арилсульфенил-*N,N'*-*bis*-(аренсульфонил)арилсульфинамидины расщепляются с образованием дисульфидов и натриевых солей *N,N'*-*bis*-(аренсульфонил)арилсульфинамидинов.⁴⁰⁸

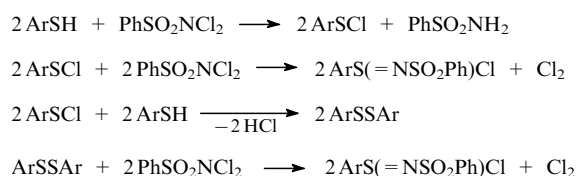


Взаимодействие тиолятов натрия с N-хлор- и N-бромбензамидами приводит к циклическим амидам иминосульфиновых кислот.⁴¹⁰

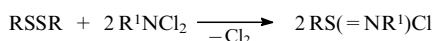


в. Синтез хлорангидридов иминосульфиновых кислот

Образование хлорангидридов иминосульфиновых кислот в реакции тиофенолов с дихлорамидами сульфокислот, в зависимости от соотношения реагирующих веществ и порядка их смешения, может происходить в результате следующих превращений:⁴⁸⁴



Побочно образующиеся аренсульфониламы затрудняют выделение хлорангидридов иминосульфиновых кислот, поэтому более удобным в препаративном отношении является синтез хлорангидридов иминосульфиновых кислот из дисульфидов и N-дихлорсоединений.^{411–417}

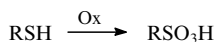


R = Alk, Ar; R¹ = ArSO₂, ArCO, *t*-Bu.

3. Синтез соединений шестивалентной серы

а. Синтез сульфокислот

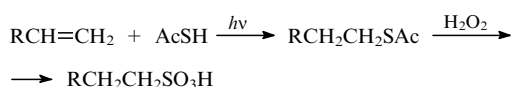
При действии сильных окислителей тиолы легко превращаются в сульфокислоты.⁷⁷ На основе этой реакции разработан ряд препаративных методов синтеза сульфокислот.



R = Alk, Ar, Het.

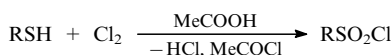
Окисление тиолов до сульфокислот протекает через ряд стадий, промежуточными соединениями в которых являются дисульфиды, сульфеновые и сульфоновые кислоты. Отмечается, например,⁴ что окисление тиолов системой Ti(III)–H₂O₂ или солями Ce(IV) приводит к последовательному возникновению тиильных, сульфинильных и сульфонильных радикалов, из которых и образуются конечные продукты. В биологических системах включение серы в метаболизм происходит начиная с окисления цистеина до аланин-3-сульфиновой кислоты, превращающейся далее в β-сульфенилпируват, сульфит-ион и, наконец, в сульфат-ион.

Присоединение тиолов к алкенам с последующим окислением образующихся тиоэфиров пероксидом водорода в уксусной кислоте, лежит в основе препаративного метода получения алифатических сульфокислот.⁴

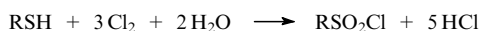


б. Синтез сульфохлоридов

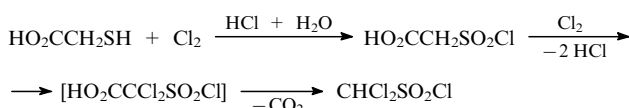
Окислительное хлорирование ароматических и гетероциклических тиолов хлором в ледяной уксусной кислоте приводит к образованию соответствующих сульфохлоридов.⁷⁷



Окислительное хлорирование алифатических тиолов протекает в водной среде.⁴¹⁸



Окислительное хлорирование тиогликолевой кислоты в концентрированной соляной кислоте приводит к ди-хлорметан-сульфохлориду.⁴¹⁹



* * *

В настоящем обзоре сделана попытка показать те большие синтетические возможности для тонкого органического синтеза, которые таятся в простом на первый взгляд классе сераорганических соединений – тиолах. В настоящем обзоре охарактеризованы тиолы только как синтоны, хотя суще-

ствуют и другие процессы с участием тиолов, которые не имеют синтетического значения, однако играют важную роль в различных областях человеческой деятельности (например, очистка нефти от сернистых соединений и др.).

Литература

1. G.Lowe. *Tetrahedron*, **32**, 291 (1976)
2. L.E.Anderson, M.Avron. *Plant. Physiol.*, **57**, 209 (1976)
3. N.Sabadie-Pialoux, S.Abou-Khalil, D.C.Gautheron. *J. Microsc. Biol. Cell.*, **28**, 19 (1976)
4. Д.Бартон, У.Д.Оллис. В кн. *Общая органическая химия. Т.5. Химия*, Москва, 1983. С.134
5. Г.А.Мелентьева. В кн. *Фармацевтическая химия. Медицина*, Москва, 1968. С.414
6. Г.А.Блох. В кн. *Органические ускорители вулканизации каучуков*. Химия, Ленинград, 1972. С.241
7. Г.А.Блох. В кн. *Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров*. Химия, Ленинград, 1973. С.25
8. И.Фойгт. *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*. Химия, Ленинград, 1972
9. Г.Ф.Большаков, А.Р.Белоус, Е.И.Гулин, Е.А.Глебовская. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.388
10. А.Ф.Аксенов, Я.В.Чертков, В.Г.Спирин, К.С.Чернова, А.А.Литвинов, С.Г.Климов, В.И.Терехин, А.А.Шепель. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.390
11. Е.Н.Прилежаева, М.Ф.Шостаковский. *Успехи химии*, **32**, 897 (1963)
12. С.Оаэ. В кн. *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1975. С.62
13. G.C.Barrett. In *Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium. V.1*. Chemical Society, London, 1970. P.49
14. G.C.Barrett. In *Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium. V.3*. Chemical Society, London, 1973. P.1
15. G.C.Barrett. In *Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium. V.3*. Chemical Society, London, 1975. P.1
16. G.C.Barrett. In *Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium. V.4*. Chemical Society, London, 1977. P.1
17. M.Toshiaki. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **43**, 969 (1985)
18. G.Richards, P.G.Urbem, P.M.Radley. *Spec. Chem.*, **7**, 294 (1987)
19. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина. *Успехи химии*, **59**, 1338 (1990)
20. S.M.Benson. *Chem. Rev.*, **78**, 23 (1978)
21. A.J.Colussi, S.M.Benson. *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 295 (1977)
22. S.H.Marcus, S.I.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3719 (1966)
23. F.G.Bordwell, H.M.Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3226 (1975)
24. M.M.Kreevoy, E.T.Harper, R.E.Duvall, H.S.Wilcus, L.T.Ditsch. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4899 (1962)
25. D.L.Yabroff. *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 257 (1940)
26. Ю.А.Банковский. *Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных*. Зинатне, Рига, 1978
27. Г.П.Шарнин, В.В.Нургатин, В.М.Гинзбург. *Журн. орг. химии*, **15**, 1635 (1979)
28. H.Yanagawa, T.Kato, Y.Kitahara. *Tetrahedron Lett.*, 2137 (1973)
29. H.Duddeck, W.Dietrich. *Tetrahedron Lett.*, 2925 (1975)
30. J.J.Delpuech, D.Nicole. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1025 (1974)
31. З.Гауптман, Ю.Греве, Х.Ремане. *Органическая химия*. Химия, Москва, 1979
32. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, К.П.Бутин. *CH-Кислоты*. Наука, Москва, 1980
33. M.R.Crampton. *J. Chem. Soc. (B)*, 1208 (1968)
34. C.A.Bunton, S.K.Huang, C.H.Paik. *Tetrahedron Lett.*, 2445 (1976)
35. H.Macki. *Tetrahedron*, **19**, 1159 (1963)
36. Ch.Glidewell. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 407 (1984)
37. Г.Ф.Большаков. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.247
38. Л.Беллами. *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул*. Мир, Москва, 1971
39. Л.А.Казизина, Н.Б.Куплетская. *Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Высш. шк., Москва, 1971

40. К.Райд. *Курс физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
41. И.Харгиттаи. В кн. *Структурная химия соединений серы*. Наука, Москва, 1986. С.18
42. J.A.Pappas. *Chem. Phys.*, **12**, 397 (1976)
43. И.В.Коваль, Т.Г.Панасенко, Р.М.Миняев, И.С.Панченко. *Журн. орг. химии*, **23**, 325 (1987)
44. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 1409 (1990)
45. W.Ando, K.Sugimoto, S.Oae. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 357 (1964)
46. W.Ando, K.Sugimoto, S.Oae. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 893 (1963)
47. S.Wawzonek, G.H.Hauser. *J. Org. Chem.*, **31**, 3680 (1966)
48. E.Block, M.Aslam. *Tetrahedron*, **44**, 281 (1988)
49. К.И.Садыков, С.М.Алиев, М.М.Сеидов. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.115
50. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.В.Амосова, М.Г.Воронков. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.123
51. А.И.Медведев, Т.С.Романенко, Г.Б.Звягинцева, Л.В.Глушкова, Л.А.Скрипко, Г.И.Левин. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.124
52. T.Fujisama, K.Hata, T.Kajima. *Synthesis*, 38 (1973)
53. T.C.Shields, A.N.Kurts. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 5415 (1969)
54. W.E.Parham, H.Wynberg. *Org. Synth.*, **4**, 295 (1963)
55. R.Grossley, A.C.W.Curran. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2327 (1974)
56. М.Г.Воронков, Л.Г.Клочкова, Г.М.Иванова, Э.Н.Дерягина. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.189
57. Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова, М.Г.Воронков. В кн. *IX Международный симпозиум по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.101
58. A.R.Procter, R.H.Wiekenkamp. *Carbohydr. Res.*, **10**, 459 (1969)
59. K.Buggle, D.O'Sullivan, N.D.Ryan. *Chem. Ind. (London)*, 164 (1974)
60. В.А.Усов, Л.В.Тимохина, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **50**, 1297 (1977)
61. Г.М.Иванова, Л.К.Воронова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. прикл. химии*, **50**, 1297 (1977)
62. Л.Г.Клочкова, Г.М.Иванова, Э.Н.Дерягина. *Химия гетероцикл. соединений*, 131 (1977)
63. В.И.Перевалова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **14**, 2626 (1978)
64. Л.Г.Шагун, Е.С.Дериглазова, Т.В.Кашик, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **14**, 187 (1978)
65. Г.М.Иванова, Л.К.Воронова, Э.Н.Дерягина. *Журн. орг. химии*, **15**, 1252 (1979)
66. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Г.М.Иванова. *Журн. прикл. химии*, **55**, 2625 (1982)
67. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Г.Н.Доленко, Г.М.Иванова, В.А.Сухомазова, В.А.Шагун, В.Ф.Сидоркин, Л.Н.Мазалов. *Журн. орг. химии*, **18**, 2367 (1982)
68. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, В.А.Сухомазова, Г.М.Панова, Н.А.Корчевин. *Кинетика и катализ*, **25**, 265 (1984)
69. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, А.С.Нахманович, Л.Г.Клочкова. *Химия гетероцикл. соединений*, 712 (1974)
70. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова, И.Д.Калихман. *Журн. орг. химии*, **14**, 185 (1978)
71. В.И.Перевалова, О.Б.Банникова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **16**, 399 (1980)
72. Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **24**, 1781 (1988)
73. H.Zinner. *Chem. Ber.*, **86**, 825 (1953)
74. К.А.Петров, Г.А.Сокольский. *Журн. общ. химии*, **27**, 2711 (1957)
75. С.Д.Мощицкий, А.А.Зейкень, Л.С.Сологуб, В.П.Кухарь. В кн. *III Симп. по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых (Тез. докл.)*, Донецк, 1978. С.123
76. В.А.Усов, Л.В.Тимохина, Л.И.Лавлинская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **15**, 2598 (1979)
77. Вейганд-Хильгетаг. В кн. *Методы эксперимента в органической химии*. Химия, Москва, 1968. С.944
78. P.Wepplo. *Synth. Commun.*, **19**, 1533 (1989)
79. J.R.Brindll, J.L.Liard. *Can. J. Chem.*, **53**, 1480 (1975)
80. Пат. 917921 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **58**, 13795 (1963)
81. W.E.Vaughan, F.F.Rust. *J. Org. Chem.*, **7**, 472 (1942)
82. M.S.Kharasch, W.Nudenberg, G.J.Mantell. *J. Org. Chem.*, **16**, 524 (1951)
83. В.Е.Мазаев, М.А.Коршунов. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.452
84. В.А.Усов, Н.А.Корчевин, Я.С.Цетлин, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **11**, 410 (1975)
85. И.А.Дорофеев, Н.А.Корчевин, В.А.Усов, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 1727 (1984)
86. T.J.P.Pearce, J.M.Peacock, F.Aylward, D.R.Haisman. *Chem. Ind.*, 1562 (1967)
87. J.M.Lalancette, M.Laliberte. *Tetrahedron Lett.*, 1401 (1973)
88. Пат. 2398480 США; *Chem. Abstr.*, **40**, 3766 (1946)
89. R.Luhowy, F.Meneghini. *J. Org. Chem.*, **38**, 2405 (1973)
90. J.L.Corbin, D.E.Work. *J. Org. Chem.*, **41**, 489 (1976)
91. А.А.Потехин, С.М.Шевченко. В кн. *XII Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.268
92. E.Beretta, M.Cinquini, S.Colonna, R.Fornasier. *Synthesis*, 425 (1974)
93. E.Block, A.Wall. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1425 (1985)
94. P.G.Gassman, D.P.Gilbert, T.J.Van Bergen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 201 (1974)
95. С.М.Шостаковский, Н.С.Никольский, В.Г.Козырев, Л.И.Губанова, М.А.Кузнецова. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.171
96. H.Böhme, H.J.Gran. *Ann.*, **581**, 133 (1953)
97. H.Daecke, R.Kranl. *Z. Anal. Chem.*, **178**, 412 (1961)
98. C.R.Hauser, S.W.Kantor, W.R.Brasen. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2660 (1953)
99. А.В.Анисимов, З.Г.Аухариева, Е.А.Викторова, Т.А.Данилова. В кн. *XII Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.72
100. L.Brandma. *Recl. Trav. Chim.*, **89**, 593 (1970)
101. S.Hoff, A.P.Blok, B.Zwanenburg. *Recl. Trav. Chim.*, **92**, 890 (1973)
102. S.Kukolij, R.D.G.Cooper, B.B.Morin. *Tetrahedron Lett.*, 3381 (1969)
103. J.G.Dingwall, D.H.Reid, J.D.Symon. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 466 (1969)
104. R.Heckendorn, A.R.Gagneux. *Tetrahedron Lett.*, 2279 (1973)
105. Y.Gelernt, P.Sykes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2610 (1974)
106. Г.Безхаген, В.Гайгер. В кн. *XII Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.124
107. R.J.Stoodley, N.S.Watson. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1603 (1975)
108. J.L.Fourrey, P.Jounin, J.Moron. *Tetrahedron Lett.*, 3229 (1973)
109. Я.Л.Гольдфарб, Е.П.Захаров, Ф.М.Стоянович. В кн. *XII Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.106
110. C.F.H.Allen, D.D.McKay. *Org. Synth.*, **2**, 586 (1955)
111. E.Bourgeois, A.Abraham. *Recl. Trav. Chim.*, **30**, 407 (1911)
112. Ф.Н.Мамедов, Ш.Р.Алиев, М.Мовсун-заде, С.М.Гусейн-заде, Т.Х.Ачурина. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.113
113. E.Fromm, H.Jörg. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **58**, 305 (1925)
114. R.E.Stutz, R.L.Shriner. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1244 (1933)
115. C.G.Moses, E.E.Reid. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 776 (1926)
116. V. Du Vigneaud, L.E.Audrieth, H.S.Loring. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4500 (1930)
117. W.E.Parham, H.Wynberg. *Org. Synth.*, **4**, 295 (1963)
118. B.C.Arnold, A.P.Lian, R.M.Alm. *Org. Synth.*, **72**, 731 (1950)
119. K.Brand. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 3465 (1909)
120. G.Borgogno, S.Colonna, R.Fornasier. *Synthesis*, 529 (1975)
121. C.A.Groß, B.Schmitz, A.Sutter, A.H.Weber. *Tetrahedron Lett.*, 3551 (1975)
122. М.А.Цируле, Ю.А.Банковский. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 502 (1968)
123. E.Bourgeois. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **28**, 2319 (1895)

124. E.Bourgeois. *Recl. Trav. Chim.*, **18**, 432 (1899)
125. R.Adams, C.S.Marvel. *Org. Synth.*, **1**, 505 (1935)
126. А.М.Кулиев, А.Б.Кулиев, Г.А.Зайналова, М.С.Гасанов, Л.М.Гюльхмедов. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.443
127. H.J.Backer, J.Kramer. *Recl. Trav. Chim.*, **53**, 1101 (1934)
128. C.S.Marvel, P.D.Caesar. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1097 (1951)
129. E.Proffit. *Chem. Tech.*, **5**, 239 (1953)
130. Wislicenus *J. Prakt. Chem.*, **54**, 18 (1896)
131. E.Gebauer-Fülnegg. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1386 (1927)
132. Пат. 292457 Германия; *Chem. Abstr.*, **11**, 42 (1919)
133. F.Voegtler, R.G.Lichtenfhaler, M.Zuber. *Chem. Ber.*, **106**, 719 (1973)
134. C.S.Marvel, P.D.Caesar. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1033 (1950)
135. H.Alper. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 677 (1969)
136. K.Fries, W.Vogt. *Ann.*, **381**, 331 (1911)
137. A.Reiher. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **55**, 858 (1922)
138. W.B.Price, S.Smiles. *J. Chem. Soc.*, 2372 (1928)
139. I.Jabre, M.Saquet, A.Thuillier. *J. Chem. Res. (S)*, 106 (1990)
140. J.Masson, P.Metzner, J.Vialle. *Tetrahedron*, **33**, 3089 (1977)
141. D.Seebach, K.H.Geis. *Angew. Chem.*, **86**, 202 (1974)
142. A.Ohno, K.Nakamura, S.Oka. *Chem. Lett.*, 983 (1975)
143. A.Ohno, K.Nakamura, M.Uohama, S.Oka, T.Vamabe, S.Nagata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3718 (1975)
144. F.Aisinger, W.Schüfer, K.Halcour. *Angew. Chem.*, **75**, 1050 (1963)
145. M.Dagonneau, J.Vialle. *Tetrahedron*, **30**, 415 (1974)
146. Л.И.Лавлинская, Б.А.Пестунович, Я.С.Цетлин, В.А.Усов, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2091 (1976)
147. В.А.Усов, Л.В.Тимохина, Т.Л.Усова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **17**, 1327 (1981)
148. A.Couture, M.Hoshino, P.De Mayo. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 131 (1976)
149. J.E.Baldwin, R.C.G.Loper. *Tetrahedron*, **39**, 1487 (1983)
150. E.Vedejs, T.H.Eberlein, R.G.Wilder. *J. Org. Chem.*, **53**, 2220 (1988)
151. J.M.Lawanish. *Tetrahedron Lett.*, 3847 (1973)
152. В кн. *Гетероциклические соединения Т.6*. (Под ред. Р.Эльдерфильда), Иностран. лит., Москва, 1960. С.611
153. J.F.Willems. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, 554 (1963)
154. M.Yokoyama, T.Imamoto. *Synthesis*, 791 (1984)
155. R.J.Cregge, J.L.Herrmann, J.E.Richman, R.F.Romanet, R.H.Schlessinger. *Tetrahedron Lett.*, 2595 (1973)
156. M.Raban, J.L.Chern. *J. Org. Chem.*, **45**, 1688 (1980)
157. М.К.Гаджиев, Н.М.Нобенеридзе, Х.И.Арешидзе, З.С.Амиридзе, М.Л.Кантария. *Сообщ. АН ГССР*, **114**, 317 (1984)
158. K.Wojciechowski. *Org. Prep. Proced. Int.*, **20**, 493 (1988)
159. М.К.Гаджиев. *Препр. АН ГССР; РЖХим.*, 2Ж138 (1991)
160. B.C.Pal, D.G.Schmidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5943 (1974)
161. A.W.Herriott, D.Picker. *Synthesis*, 447 (1974)
162. Л.Н.Марковский, В.В.Васильев, Ю.Г.Шермолович. *Журн. орг. химии*, **13**, 843 (1977)
163. W.R.Bowman, G.D.Richardson. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1407 (1980)
164. L.P.Johnson, L.B.Holum, J.A.Montgomery. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6265 (1958)
165. K.E.Rittle, C.A.Hunt, M.B.Freedman. *J. Org. Chem.*, **41**, 1644 (1976)
166. В.В.Орда, Л.М.Ягупольский, В.Ф.Быстров, А.У.Степанянц. *Журн. общ. химии*, **35**, 1628 (1965)
167. L.N.Yagupolski, N.V.Kondratenko, V.P.Sambur. *Synthesis*, 721 (1975)
168. И.Г.Оксенгендлер, Н.В.Кондратенко, Е.А.Лукиянец, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **14**, 1046 (1978)
169. N.V.Kondratenko, A.A.Kolomeyev, V.I.Popov, L.M.Yagupolski. *Synthesis*, 667 (1985)
170. А.А.Коломейцев, Н.В.Кондратенко, В.И.Попов, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **19**, 2631 (1983)
171. С.В.Пазенок, Н.В.Кондратенко, В.И.Попов, В.И.Троицкая, А.Я.Ильченко, М.А.Альперович, Л.М.Ягупольский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1493 (1983)
172. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, И.С.Панченко. *Вопросы химии и хим. технологии*, **84**, 54 (1987)
173. M.Heydenreich, I.Kühn, R.Runge, E.Wenschuch. *Sulfur Lett.*, 65 (1989)
174. O.Behaghel, E.Schneider. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **68**, 1588 (1935)
175. M.P.Balfje, J.Kenyon, C.E.Searle. *J. Chem. Soc.*, 3309 (1950)
176. Y.Tanigawa, H.Kanamura, T.Murahash. *Tetrahedron Lett.*, 4655 (1975)
177. A.Holy. *Tetrahedron Lett.*, 585 (1972)
178. Y.Tamura, T.Saito, H.Ishibashi, M.Ikeda. *Synthesis*, 641 (1975)
179. Z.Yoshida, T.Kawase, S.Yoneda. *Tetrahedron Lett.*, 235 (1975)
180. P.Savignac, P.Controt. *Synthesis*, 282 (1974)
181. G.W.H.Cheeseman. *J. Chem. Soc.*, 115 (1957)
182. J.M.Luteijn, H.Dolman, H.C.Wals. *Tetrahedron*, **44**, 5921 (1988)
183. E.Vowinkel, C.Wolff. *Chem. Ber.*, **107**, 496 (1974)
184. M.Shamma, N.C.Deno, J.F.Remar. *Tetrahedron Lett.*, 2299 (1966)
185. Л.Н.Николенко, В.А.Коптлог. *Журн. общ. химии*, **25**, 1757 (1955)
186. Y.Le Floëh, A.Briault, M.Kerfanto. *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, **268**, 1718 (1969)
187. Г.И.Зайцева, В.М.Альбицкая. *Журн. орг. химии*, **5**, 612 (1969)
188. Ю.К.Пикшилинггайте, Г.К.Красильников, О.В.Кильдинаева. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.137
189. M.Wakselman, E.Guibé-Jampel, A.Raoult, W.D.Busse. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 21 (1976)
190. L.M.Yagupolski, I.I.Maletina, N.V.Kondratenko, V.V.Orda. *Synthesis*, 835 (1978)
191. А.А.Миронова, И.И.Малетина, В.В.Орда, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **19**, 1213 (1983)
192. В.В.Артемова, Л.А.Палагушкина, Т.М.Ищук, Т.А.Мальцева. В кн. *III Симп. по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых (Тез. докл.)*, Донецк, 1978. С.143
193. Ж.Г.Сайдалиев, А.Кадыров, А.Сафаев, М.Машранова. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.138
194. О.Тухтасунов. В кн. *Республиканская научно-практическая конф. молодых ученых и специалистов (Тез. докл.)*, Душанбе, 1989. С.48
195. В.И.Дронов, И.Х.Махмутова, Р.Ф.Нагматуллина, Ю.Е.Никитин. *Журн. орг. химии*, **21**, 1847 (1985)
196. Л.П.Турчанинова, Н.А.Корчевин, А.Г.Шипов, Э.Н.Дерягина, Ю.И.Бауков, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **59**, 722 (1989)
197. M.V.R.Reddy, S.Reddy, D.B.Reddy, V.Padmavathi. *Synth. Commun.*, **19**, 1101 (1989)
198. A.Hosomi, Y.Matsuyama, H.Sakurai. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1073 (1986)
199. A.Shönberg, G.Aziz. *J. Org. Chem.*, **22**, 1697 (1957)
200. В.И.Бойко, Г.М.Щупак, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **13**, 1057 (1977)
201. В.Н.Бойко, Г.М.Щупак, Н.В.Игнатьев, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **15**, 1245 (1979)
202. В.И.Бойко, Т.А.Дашевская, Г.М.Щупак, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **15**, 396 (1979)
203. В.И.Бойко, Г.М.Щупак, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **16**, 995 (1980)
204. Н.В.Кондратенко, Л.Г.Юрченко, Г.И.Матюшечева. *Укр. хим. журн.*, **47**, 871 (1981)
205. Н.В.Кондратенко, А.А.Коломейцев, В.И.Попов, Л.М.Ягупольский. *Журн. общ. химии*, **53**, 2500 (1983)
206. M.Suda, C.Hino. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1997 (1981)
207. А.А.Коломейцев, Н.В.Кондратенко, В.И.Попов, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **19**, 2631 (1983)
208. C.Wakselman, M.Tordeux. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 793 (1984)
209. Н.В.Игнатьев, В.Н.Бойко, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **21**, 653 (1985)
210. J.F.Bannett, X.Creary. *J. Org. Chem.*, **39**, 3173 (1974)
211. В.И.Попов, В.Н.Бойко, Н.В.Кондратенко, В.П.Самбур, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **13**, 2135 (1977)
212. В.И.Троицкая, В.И.Попов, В.И.Рудых, Н.В.Кондратенко, Л.М.Ягупольский. *Укр. хим. журн.*, **46**, 1181 (1980)
213. I.Rico, D.Cantacuzene, C.Wakselman. *J. Org. Chem.*, **48**, 1979 (1983)
214. В.А.Коринько, Ю.А.Сергучев, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **11**, 1268 (1975)

215. Л.М.Ягупольский, А.М.Александров. *Журн. орг. химии*, **4**, 1503 (1968)
216. Л.М.Ягупольский, А.М.Александров. *Журн. орг. химии*, **5**, 765 (1969)
217. Ю.В.Самусенко, А.М.Александров, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **11**, 626 (1975)
218. Л.М.Ягупольский, Ю.Л.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **13**, 1996 (1977)
219. Л.М.Ягупольский. В кн. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988. С.319
220. G.Leandri, A.Tundo. *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **14**, 31 (1956); *РЖХим.*, 68309 (1956)
221. М.Е.Peack, А.М.Smith. *J. Fluorine Chem.*, **4**, 389 (1974)
222. В.Н.Бойко, Г.М.Шупак, Р.К.Орлова, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **21**, 1477 (1985)
223. J.V.Baumann. *J. Org. Chem.*, **36**, 396 (1971)
224. Г.М.Иванова, Л.Г.Ключкова, А.С.Нахманович, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.190
225. P.Caubere. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3446 (1967)
226. F.Gaspazzini, M.Giovannoli, D.Misiti, G.Natile, G.Palmieri. *Tetrahedron*, **39**, 3181 (1983)
227. Р.Моррисон, Р.Бойд. В кн. *Органическая химия*. Мир, Москва, 1974. С.1132
228. Н.В.Кондратенко, В.П.Самбур. *Укр. хим. журн.*, **41**, 516 (1975)
229. W.E.Truce, M.M.Boudakian. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2748 (1956)
230. C.F.H.Allen, W.J.Humphlett. *Can. J. Chem.*, **44**, 2315 (1966)
231. К.З.Гусейнов, М.А.Мирзоева, Д.Н.Мамедов. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.133
232. E.A.I.Haiba. *J. Org. Chem.*, **31**, 776 (1966)
233. C.D.Hurd, L.L.Gershbein. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2328 (1947)
234. A.Schöberl, A.Wagner. *Chem. Ber.*, **80**, 379 (1949)
235. И.И.Кандрор, И.О.Брагин, М.А.Галкин, Б.Д.Лаврухин, Ю.Г.Гололобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2798 (1990)
236. S.Ruhemann. *J. Chem. Soc.*, **87**, 17 (1905)
237. Н.Вöhme, P.Heller. *Chem. Ber.*, **86**, 443 (1953)
238. Г.Б.Афанасьева, Е.В.Цой, О.Н.Чупахин, Е.О.Сидоров, С.В.Коновалов. *Журн. орг. химии*, **21**, 1921 (1985)
239. Ш.С.Кулиев, Н.С.Кизимова, Г.А.Зейналова. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.441
240. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, Н.Е.Донцова. В кн. *IX Международный симпозиум по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.144
241. Г.А.Толстиков, Н.Н.Новицкая, Л.Е.Журавлева, С.И.Ломакина. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.124
242. А.Р.Катрицкий. В кн. *VI Международная конф. по органическому синтезу (Тез. докл.)*, Москва, 1986. С.30
243. И.А.Алиев, А.И.Михалев, Б.Р.Гасанов. *Химия гетероцикл. соединений*, 750 (1990)
244. K.Geiss, B.Seuring, R.Pieter, D.Seebach. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13**, 479 (1974)
245. Н.К.Ляпина, Л.А.Мельникова, М.А.Парфенова, А.Д.Улендеева. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.328
246. Ф.У.Стэси, Дж.Ф.Гаррис. В кн. *Органические реакции. Т.13*. Наука, Москва, 1966. С.170
247. E.W.Duck, J.M.Locke. *Chem. Ind. (London)*, 507 (1965)
248. W.G.Niehaus. *Bioorg. Chem.*, **3**, 302 (1974)
249. G.S.Ponticello, C.N.Habecker, S.L.Varga, S.M.Pitzenberger. *J. Org. Chem.*, **54**, 3223 (1989)
250. В.Ю.Введенский, С.В.Зинченко, Т.А.Шкарупа, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **305**, 624 (1989)
251. В.Ю.Введенский, С.В.Зинченко, Т.А.Шкарупа, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков, А.Р.Жикин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2238 (1990)
252. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, Л.И.Шмоница, И.А.Дьяконова, В.И.Лаба. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.173
253. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, Л.И.Шмоница, И.А.Дьяконова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 956 (1972)
254. В.А.Потапов, Н.К.Гусарова, С.В.Амосова, Л.П.Турчанинова, Л.М.Синеговская, Л.Б.Кривдин, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 965 (1972)
255. W.E.Truce, J.A.Simms. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2756 (1956)
256. W.E.Truce, D.L.Goldhamer. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5798 (1960)
257. H.J.Alekman, J.F.Arens. *Recl. Trav. Chim.*, **79**, 1257 (1960)
258. А.М.Борисова, А.Х.Филиппова, В.К.Воронов, М.Ф.Шостаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2498 (1969)
259. Е.Н.Прилежаева, Г.С.Васильева, И.Л.Михелашвили, В.С.Богданова. *Журн. орг. химии*, **7**, 1349 (1971)
260. Э.Н.Дерягина, В.Н.Елохина, Л.С.Ключкова. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.31
261. Л.П.Растейкене, В.И.Видугирене, З.А.Талайките, Н.М.Лукошавичюте. *Журн. орг. химии*, **20**, 713 (1984)
262. В.И.Видугирине, Т.П.Пранскиене, З.А.Талайките, Л.П.Растейкене. В кн. *VI Международная конф. по органическому синтезу (Тез. докл.)*, Москва, 1986. С.201
263. К.А.Волкова, Е.П.Леванова, А.Н.Волкова. *Журн. орг. химии*, **24**, 1379 (1988)
264. А.Ф.Пешков, Ю.Г.Тришин, В.Н.Чистоклетов. *Журн. орг. химии*, **19**, 2797 (1983)
265. В.И.Лаба, В.И.Снегоцкий, Е.Н.Прилежаева. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.170
266. В.И.Рахлин, Р.Г.Мирсков, М.Г.Воронков. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.151
267. W.Schrath, F.Billig, A.Zschunke. *Z. Chem.*, **9**, 184 (1969)
268. H.J.Boonstra, J.F.Arens. *Recl. Trav. Chim.*, **79**, 867 (1960)
269. J.C.Sauear. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5314 (1967)
270. Н.П.Петухова, Е.Н.Прилежаева. *Журн. орг. химии*, **2**, 1947 (1966)
271. H.J.Alkema, J.F.Arens. *Recl. Trav. Chim.*, **79**, 1257 (1960)
272. J.Boonnema, J.F.Arens. *Recl. Trav. Chim.*, **79**, 1137 (1960)
273. Л.Г.Сулимов, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **36**, 767 (1966)
274. М.Г.Воронков, В.И.Рахлин, Р.Г.Мирсков, С.Х.Хангажеев. *Журн. общ. химии*, **49**, 119 (1979)
275. М.Г.Воронков, В.И.Рахлин, Г.В.Кузнецова, Н.К.Ярош, О.Г.Ярош, О.С.Станкевич, А.И.Албанов, В.Ю.Витковский. *Журн. общ. химии*, **52**, 1820 (1982)
276. М.Г.Воронков, Р.Г.Мирсков, В.И.Рахлин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 610 (1975)
277. F.Akiyama. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 208 (1976)
278. C.S.Marvel, E.A.Sienick, M.Passer, C.N.Robinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 933 (1954)
279. C.S.Marvel, R.C.Farrar. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 986 (1957)
280. T.H.Chan, B.S.Ong. *Tetrahedron Lett.*, 319 (1976)
281. S.Cacchi, L.Cuglioti, G.Paolucci. *Synthesis*, 120 (1975)
282. Р.Г.Петрова, Р.Г.Гасанова, Т.Д.Чуркина. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.199
283. T.R.Oakes, G.W.Stacy. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1594 (1972)
284. Y.Ogata, A.Kawasaki. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 134 (1975)
285. H.Bredereck, G.Simchen, H.Hoffmann. *Chem. Ber.*, **106**, 3725 (1973)
286. Х.И.Арешидзе, М.К.Гаджиев. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.315
287. В.Е.Мазаев, М.А.Коршунов. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.454
288. S.H.Greenbaum. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6052 (1954)
289. T.J.Hurley, M.A.Robinson. *J. Med. Chem.*, **8**, 888 (1965)
290. G.E.P.Smith, J.G.Alliger, E.L.Carr, K.C.Young. *J. Org. Chem.*, **14**, 935 (1949)
291. А.В.Харченко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **13**, 2385 (1977)
292. L.Graigne, M.Raban. *Chem. Rev.*, **89**, 689 (1989)
293. О.А.Ермаков, Т.Л.Сорокина, Т.В.Барина. *Журн. орг. химии*, **12**, 237 (1976)

294. A.Yasuo, O.Kunio, K.Reiko, A.Ryuichi, F.Tsugio. *Ann. Rep. Radio. Center Osaka Prefect.*, **18**, 77 (1977)
295. Пат. 2495085 США; *Chem. Abstr.*, **45**, 177 (1950)
296. S.Mayaard, Raasch. *J. Org. Chem.*, **37**, 3820 (1972)
297. С.Андреае, Е.Семиц. В кн. *VI Международная конф. по органическому синтезу (Тез. докл.)*, Москва, 1986. С.189
298. Н.П.Пелькис, Е.С.Левченко. *Журн. орг. химии*, **22**, 387 (1986)
299. С.А.Грачев, Г.А.Багиян, И.К.Королева. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.256
300. К.Эссеп-Райтер, Ф.Коренки, Д.Банфи. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.59
301. S.M.Kolthoff, W.E.Harris. *Anal. Chem.*, **21**, 963 (1940)
302. H.Rheinboldt, E.Motzkus. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 657 (1939)
303. Н.Н.Власова, Л.Н.Куликова, Е.О.Цетлина, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **44**, 27 (1974)
304. Н.Н.Власова, Л.Н.Неретина, Ф.Г.Клецко, Е.О.Цетлина, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2827 (1975)
305. Н.Н.Sisler, N.K.Kotia, R.E.Highsmith. *J. Org. Chem.*, **35**, 1742 (1970)
306. F.Kai, S.Seki. *Meiji Seika Kenku Nempo.*, **10**, 32 (1968); *Chem. Abstr.*, **72**, 31696 (1970)
307. M.Heydenreich, E.Wenschun. *Chemiedozententag (Leipzig)*, 60 (1988); *РЖХим.*, 25Ж153 (1989)
308. M.J.Gibian, D.V.Winkelman. *Tetrahedron Lett.*, 3901 (1969)
309. L.Field, R.B.Barbee. *J. Org. Chem.*, **34**, 1792 (1969)
310. E.I.Stout, B.S.Shasha, W.M.Doane. *J. Org. Chem.*, **39**, 562 (1974)
311. М.В.Пачвидзе, Н.З.Далокишвили. В кн. *XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1974. С.283
312. Г.Г.Чиракадзе, Е.М.Нанобишвили, Д.В.Кацадзе. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.253
313. А.М.Шур. *Высокомолекулярные соединения*. Высш. шк., Москва, 1981
314. В.Р.Гаварикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридар. *Полимеры*. Наука, Москва, 1990
315. F.Runge, A.Jumar, F.Köhler. *J. Prakt. Chem.*, **21**, 39 (1963)
316. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.64*. Вища шк., Харьков, 1981. С.17
317. F.Fisher, R.Gottfried. *J. Prakt. Chem.*, **30**, 232 (1965)
318. L.Almasi, A.Hantz. *J. Prakt. Chem.*, **38**, 113 (1968)
319. A.J.Parker, N.Kharasch. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3071 (1960)
320. G.Zumach, E.Kühle. *Angew. Chem.*, **82**, 63 (1970)
321. D.A.R.Happer, J.W.Mitchele, J.W.Wright. *Austr. J. Chem.*, **26**, 121 (1973)
322. J.Goerdeler, H.Hohage, I.Zeid. *Chem. Ber.*, **109**, 3108 (1976)
323. R.M.De Marinic, W.M.Бруан. *J. Org. Chem.*, **42**, 2024 (1977)
324. Б.И.Степанов, В.Я.Родионов, Т.А.Чибисова, Л.Н.Ягодина, А.Д.Станкевич. *Журн. орг. химии*, **13**, 370 (1977)
325. C.Hennart. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4398 (1967)
326. N.B.Islam, H.Kwart, S.Khan. *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 509 (1985)
327. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **60**, 1645 (1991)
328. R.G.Hiskey, T.Mizoguchi, E.L.Smithwick. *J. Org. Chem.*, **32**, 97 (1967)
329. K.S.Boustany, A.B.Sullivan. *Tetrahedron Lett.*, 3547 (1970)
330. D.N.Harpp, T.G.Back. *J. Org. Chem.*, **36**, 3828 (1971)
331. M.Masateru, K.Tomonori, I.Eikoh. *Synthesis*, 56 (1985)
332. L.Benati, P.C.Montevecchi, P.Spagnolo. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1739 (1986)
333. И.В.Коваль. *Успехи химии*, **59**, 681 (1990)
334. D.T.McAllan, T.V.Cullom, R.A.Dean, F.A.Fidler. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3627 (1951)
335. Л.П.Севбо, О.Ф.Гинзбург, Л.Н.Захаров. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.176
336. Я.Л.Костюковский, Ю.А.Брук, Н.М.Славачевская, А.В.Кокушкина, Л.В.Павлова. В кн. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.282
337. M.Zbirovsky, V.Ettel. *Chem. Listy*, **52**, 105 (1958)
338. S.J.Brois, J.F.Pilot, H.W.Barmun. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7629 (1970)
339. O.Abe, M.F.Lukacovic, C.Ressler. *J. Org. Chem.*, **39**, 253 (1974)
340. B.C.Pal, D.G.Schmidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5943 (1974)
341. M.Wakselman, E.Guibé-Jampel, A.Raoult, W.D.Busse. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 21 (1976)
342. Y.Degani, A.Patchornick. *J. Org. Chem.*, **36**, 2727 (1971)
343. R.G.Hiskey, T.Mizoguchi, E.L.Smithwick. *J. Org. Chem.*, **32**, 97 (1967)
344. D.Williams, H.Lyn. *Chem. Soc. Rev.*, **14**, 171 (1985)
345. С.Оае, К.Шинхама, Й.Х.Ким. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.55
346. И.В.Коваль. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.89*. Вища шк., Харьков, 1989. С.73
347. S.Masamune, S.Kamata, W.Schilling. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3515 (1975)
348. S.Yamada, Y.Yokogama. *J. Org. Chem.*, **39**, 3302 (1974)
349. S.Masamune, S.Kamata, J.Diakur, Y.Sugihara, G.S.Bates. *Can. J. Chem.*, **53**, 3693 (1975)
350. А.Н.Пудовик, Э.С.Батыева, Е.Н.Офицеров, О.Г.Синяшин. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.174
351. T.J.Maricich, C.N.Angelatakis. *J. Org. Chem.*, **49**, 1931 (1984)
352. Н.Н.Власова, С.А.Большакова, Ю.Г.Скрипник, Е.О.Цетлина, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 204 (1979)
353. К.А.Андрианов, Л.М.Хананашвили. *Технология элементо-органических мономеров и полимеров*. Химия, Москва, 1983
354. Д.Бартон, У.Д.Оллис. *Общая органическая химия. Т.6*. Химия, Москва, 1984
355. О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов, А.И.Албанов, В.А.Пестунович, М.Г.Воронков. В кн. *IV Всесоюз. конф. по строению и реакционной способности кремнийорганических соединений (Тез. докл.)*, Иркутск, 1989. С.63
356. М.Д.Мижирский, В.О.Рейсфельд. *Успехи химии*, **57**, 803 (1988)
357. T.Hayashi, H.Baba. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1608 (1975)
358. E.Block, M.Aslam. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2259 (1985)
359. A.Wright, D.Long, P.Boudjouk, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4784 (1972)
360. D.L.Coffen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1089 (1967)
361. G.A.Russell, L.A.Ochymowycz. *J. Org. Chem.*, **34**, 3618 (1969)
362. D.L.Coffen. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 201 (1970)
363. E.J.Corey, D.Seebach. *Org. Synth.*, **50**, 72 (1970)
364. E.I.Eliel, A.A.Hartmann. *J. Org. Chem.*, **37**, 505 (1972)
365. F.Sher, I.L.Isidor, H.R.Taneja, R.M.Carlson. *Tetrahedron Lett.*, 577 (1973)
366. R.H.Cragg, A.F.Weston. *Tetrahedron Lett.*, 635 (1973)
367. C.Giordano, A.Belli. *Synthesis*, 193 (1977)
368. Л.Г.Шаранина, Ю.А.Шаранин, А.М.Шестопапов, В.К.Промоненков, В.П.Маритупа. В кн. *III Симп. по химии гетероциклических соединений горючих ископаемых (Тез. докл.)*, Донецк, 1978. С.130
369. З.Лидерт, С.Гроновиц. В кн. *IX Международный симп. по химии органических соединений серы (Тез. докл.)*, Рига, 1980. С.220
370. Х.Ф.Грютцмахер, Ю.Фюнке. В кн. *VI Международная конф. по органическому синтезу (Тез. докл.)*, Москва, 1986. С.131
371. В.Н.Елохина, А.С.Нахманович, М.Г.Воронков. В кн. *III Симп. по химии гетероциклических соединений горючих ископаемых (Тез. докл.)*, Донецк, 1978. С.125
372. И.Батыров, Е.А.Старцева, И.Я.Калантаров. В кн. *III Региональное совещание республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Т.1 (Тез. докл.)*, Ташкент, 1990. С.246
373. D.H.R.Barton, B.I.Willis. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1225 (1970)
374. J.J.G.Cadogan, S.Kulik, C.Thomson, M.J.Todd. *J. Chem. Soc. (C)*, 2437 (1970)
375. Е.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова. В кн. *VI Международная конф. по органическому синтезу (Тез. докл.)*, Москва, 1986. С.102
376. Д.Бартон, У.Д.Оллис. *Общая органическая химия. Т.9*. Химия, Москва, 1985
377. W.W.Truce, A.M.Murphy. *Chem. Rev.*, **48**, 60 (1951)
378. C.J.M.Stirling. *Int. J. Sulfur Chem. (B)*, **6**, 277 (1971)
379. I.Scheinfeld, J.C.Parham, S.Murphy, G.B.Brown. *J. Org. Chem.*, **34**, 2153 (1969)
380. I.B.Bougiass, B.S.Farsh, E.G.Thomas. *J. Org. Chem.*, **26**, 1996 (1961)

381. M.L.Kee, I.B.Douglass. *Org. Prep. Proceed.*, **2**, 235 (1970)
382. S.G.Clark, J.Kenyon, H.Phillips. *J. Chem. Soc.*, 1225 (1930)
383. М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **5**, 2014 (1969)
384. И.В.Коваль, М.М.Кремлев, В.А.Алексеев. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.75*. Вища шк., Харьков, 1984. С.111
385. И.В.Коваль, А.В.Харченко, М.М.Кремлев. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.54*. Вища шк., Харьков, 1979. С.29
386. И.В.Коваль, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.54*. Вища шк., Харьков, 1979. С.24
387. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, Т.Г.Олейник, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 1004 (1979)
388. И.В.Коваль, А.В.Харченко, М.М.Кремлев. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.57*. Вища шк., Харьков, 1979. С.83
389. А.В.Харченко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **13**, 2385 (1977)
390. А.В.Харченко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **16**, 754 (1980)
391. М.М.Кремлев, Г.Ф.Кодаченко, В.Ф.Барановская. *Журн. орг. химии*, **5**, 914 (1969)
392. А.с. 249377 СССР; *Бюл. изобрет.*, **10** (1969)
393. М.М.Кремлев, Р.П.Науменко. *Журн. орг. химии*, **6**, 1042 (1970)
394. А.с. 259075 СССР; *Бюл. изобрет.*, **2** (1970)
395. М.М.Кремлев, И.В.Коваль, А.В.Харченко. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.30*. Вища шк., Харьков, 1972. С.36
396. М.М.Кремлев, А.В.Харченко, И.В.Коваль. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.45*. Вища шк., Харьков, 1976. С.24
397. И.В.Коваль, А.В.Харченко, М.М.Кремлев, В.Ф.Волошин. В кн. *III Симп. по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых (Тез. докл.)*, Донецк, 1978. С.7
398. А.с. 238551 СССР; *Бюл. изобрет.*, **10** (1969)
399. И.В.Коваль, М.М.Кремлев. В кн. *Химическая технология. Т.21*. Вища шк., Харьков, 1971. С.15
400. А.с. 384823 СССР; *Бюл. изобрет.*, **25** (1974)
401. Р.П.Науменко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев, Л.И.Бондарь, С.И.Гусейнов. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.82*. Вища шк., Харьков, 1986. С.12
402. А.В.Харченко, М.М.Кремлев, И.В.Коваль. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.48*. Вища шк., Харьков, 1977. С.6
403. И.В.Коваль. В кн. *Вопросы химии и химической технологии. Т.59*. Вища шк., Харьков, 1980. С.58
404. А.В.Харченко, М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **13**, 459 (1977)
405. А.В.Харченко, И.В.Коваль, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **15**, 443 (1979)
406. И.В.Коваль, Н.Д.Бородавко. *Журн. орг. химии*, **17**, 2022 (1981)
407. И.В.Коваль, А.И.Тарасенко, М.М.Кремлев. *Журн. орг. химии*, **22**, 410 (1986)
408. М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **6**, 1457 (1970)
409. А.с. 245771 СССР; *Бюл. изобрет.*, **20** (1969)
410. J.Goerdeler, D.Krause-Loevenich. *Chem. Ber.*, **87**, 1079 (1954)
411. Е.С.Левченко, Л.В.Селезненко. *Журн. орг. химии*, **5**, 492 (1970)
412. Е.С.Левченко, Л.Н.Марковский, А.В.Кирсанов. *Журн. орг. химии*, **3**, 1273 (1967)
413. М.М.Кремлев, И.В.Коваль. *Журн. орг. химии*, **6**, 2559 (1970)
414. Л.Н.Марковский, Т.Н.Дубинина, Е.С.Левченко, А.В.Кирсанов. *Журн. орг. химии*, **9**, 1409 (1973)
415. Е.С.Левченко, Л.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **9**, 212 (1973)
416. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, Л.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **12**, 1846 (1976)
417. Е.С.Левченко, Т.Н.Дубинина, Л.В.Будник. *Журн. орг. химии*, **19**, 2158 (1983)
418. А.С.Прочухан, Э.М.Барановская, А.С.Лукманова. *XII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей (Тез. докл.)*, Рига, 1971. С.148
419. K.Tomas, N.Toymorn. *Acta. Chem. Scand.*, **27**, 1451 (1973)

THIOLS AS SYNTONS

I.V.Koval

Ukrainian Chemical-Technology University

8 Gagarina prosp., Dnepropetrovsk 320640, Ukraina, Fax +7(0562)47-3360

In this review the results of investigations in the field of thiols chemistry over the last years have been systematised and generalised. Application of thiols as syntons in syntheses of different sulfur containing compounds as well as their structure, physical and chemical properties and synthetic methods has been considered.

Bibliography – 419 references.

Received 4th January, 1993