

# Термические превращения органических соединений двухвалентной серы

М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина

*Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395)239–6046*

Суммированы данные по термической деструкции основных классов органических соединений двухвалентной серы и термическому синтезу с их участием.  
Библиография — 201 ссылка.

## Оглавление

I. Введение	90
II. Тиолы	90
III. Сульфиды	92
IV. Гидродисульфиды	99
V. Дисульфиды	99
VI. Заключение	102

## I. Введение

Среди необычайного разнообразия путей образования и химических превращений органических соединений серы особое место занимают термические реакции — процессы, происходящие при повышенных температурах в отсутствие каких-либо катализаторов или инициаторов. Такие реакции, протекающие в недрах земной коры в течение многих миллионов лет, привели к образованию сернистых компонентов горючих ископаемых.

С термическими реакциями соединений серы человечество сталкивается с незапамятных времен при термической обработке разнообразных серосодержащих материалов органического происхождения.

Горючие ископаемые — нефть, каменные и бурье угли, горючие сланцы и природный газ — всегда содержат какое-то количество соединений серы. Поэтому высокотемпературные реакции образования и термические превращения органических соединений серы сопутствуют всем тепловым процессам переработки ископаемых. Так, перегонку и крекинг высококипящих фракций нефти осуществляют при температурах от 300 до 800°C, а сухую перегонку каменных и бурьих углей, горючих сланцев и торфа — при 450–1000°C.

Термические реакции органических соединений серы стали изучать еще на самых ранних стадиях возникновения химии как науки. Однако детальное исследование этих процессов началось лишь в прошлом столетии.

Интерес к термическим реакциям индивидуальных органических соединений серы и высокотемпературным синтезам с их участием вызван необходимостью решения нескольких проблем, среди которых можно выделить важнейшие.

1. Утилизация сернистых отходов нефтеперерабатывающей, газовой, углехимической и целлюлозно-бумажной промышленности.

2. Разработка термических методов синтеза труднодоступных иными путями органических и сероорганических соединений.

3. Изучение механизмов термических реакций органических соединений серы, протекающих с участием свободных радикалов. Разработка методов генерирования, исследование реакционной способности тиильных радикалов и возможностей их использования в процессах высокотемпературного синтеза.

4. Генерирование с помощью техники импульсного пиролиза лабильных серосодержащих интермедиатов, таких как тиоформальдегид, этилентиол, тиокетены, сульфин, сульфен, сульфеновые кислоты, диалкилсилантиолы и т.д., а также разработка методов их детектирования.

В настоящем обзоре последовательно рассмотрены термические превращения органических соединений двухвалентной серы, за исключением тионовых систем, и современные достижения в области высокотемпературного синтеза на их основе. Ранее опубликованы лишь краткие обзорные статьи<sup>1,2</sup> на эту тему.

## II. Тиолы

### 1. Алкантиолы

Продуктами пиролиза алкантиолов в газовой фазе при температурах выше 425°C в основном являются сероводород и олефины.<sup>3,4</sup> Степень разложения алкантиолов возрастает с повышением температуры и увеличением времени контакта реагентов.<sup>5</sup> Алифатические углеводороды не реагируют с алкантиолами и продуктами их распада. Бензол ускоряет термолиз алкантиолов, а диоксид углерода или

М.Г.Воронков. Академик, советник РАН.

Телефон: (395)246–2400, e-mail: voronkov@irioch.irk.ru

Э.Н.Дерягина. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией химии серы ИрИХ СО РАН. Телефон: (395)251–1434, e-mail: vlad@irioch.irk.ru

Область научных интересов авторов: химия органических производных кремния, серы и ее аналогов.

Дата поступления 12 октября 1999 г.

водород ингибитируют этот процесс. Высшие гомологи алкантиолов несколько менее стабильны, чем низшие. *n*-Алкантиолы более устойчивы, чем их изомеры, имеющие разветвленное строение,<sup>6</sup> особенно при более высоких температурах (475°C).

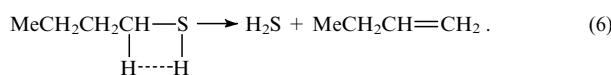
Продуктами пиролиза метантиола являются сероводород, водород и метан.<sup>5</sup> В продуктах термолиза других алкантиолов обнаружены диакилсульфины, тиофен, сероуглерод и свободная сера.<sup>4</sup> Распад катализируется сульфидами металлов<sup>7</sup> и ингибитуется циклогексеном; при этом величина отношения поверхности к объему реактора практически не влияет на скорость реакции.<sup>8</sup> Предложен свободнорадикальный цепной механизм термолиза алкантиолов<sup>6,9</sup>



Основной процесс сопровождается параллельными реакциями:



Термическое разложение *n*- и *втор*-бутантиола в проточной системе протекает по молекулярному механизму за счет синхронного отрыва атома водорода от  $\alpha$ -атома углерода через циклическое переходное состояние<sup>10</sup>



1,1-Диметилэтантиол в этих же условиях разлагается по свободнорадикальному механизму<sup>9</sup>



Определена энергия активации реакции (8), которая составляет 7 ккал·моль<sup>-1</sup>. В статической системе термическое разложение изомерных бутантиолов протекает гомолитически по схемам (1)–(8).<sup>8</sup> Термическое разложение циклогексантиола при 420–470°C и давлении ниже атмосферного приводит к образованию сероводорода и циклогексена.<sup>11</sup> Сероводород ускоряет, а циклогексен ингибирует этот процесс. В присутствии диоксида серы или над активированным углем при 425°C циклогексантиол превращается в тиофенол.<sup>12</sup> Фенилметантиол разлагается легче, чем низшие алкантиолы с образованием сероводорода и 1,2-дифенилэтана.<sup>4–6</sup> Этантидол при нагревании в вакууме превращается в тиран и сероводород.<sup>13</sup>

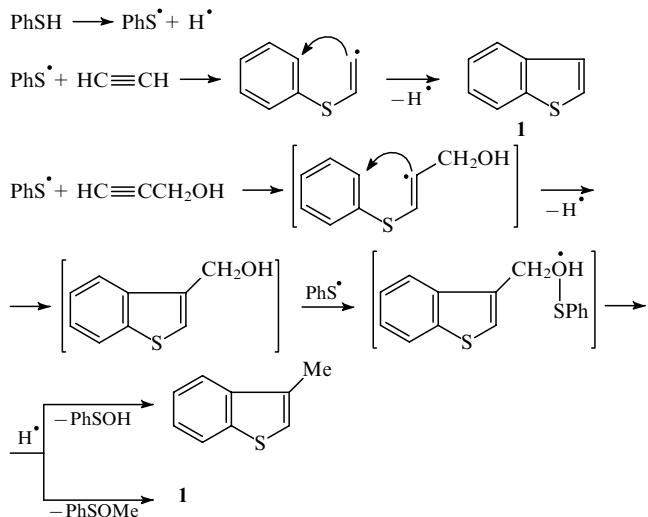
Большинство имеющихся данных свидетельствует о свободнорадикальном механизме распада алкантиолов, первичным актом которого является разрыв связи C–S с отрывом радикала  $\cdot\text{SH}$ . Энергия активации этой реакции считается равной энергии диссоциации связей C–S. За счет генерирования тиильных радикалов осуществляются высокотемпературные реакции алкантиолов с галогенарomaticкими соединениями, приводящие к соответствующим арентиолам.<sup>14</sup>

## 2. Арентиолы

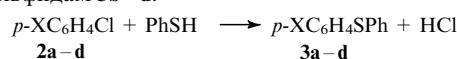
Тиофенол начинает разлагаться уже выше 200°C.<sup>15</sup> При 530–600°C тиофенол, его производные и тионафтол превращаются в соответствующие диарилсульфины.<sup>16</sup> Этую реакцию катализируют сульфид меди, сульфид кадмия и активирован-

ванный уголь: в их присутствии она протекает при более низких температурах (300–500°C).<sup>17,18</sup> При импульсном вакуумном пиролизе тиофенола при 70–600°C происходит изомеризация по связи S–H.<sup>19</sup> В атмосфере озона в вакууме тиофенол разлагается при 30–125°C с образованием кислорода, диоксида углерода, диоксида серы и полимерных продуктов, оседающих на стенах реактора.<sup>20</sup>

Тиофенол реагирует с ацетиленом при 550–590°C с образованием бензо[*b*]тиофена. С пропаргиловым спиртом при 450–630°C образуется бензо[*b*]тиофен (**1**) и 3-метилбензо[*b*]тиофен. Полагают, что при пиролизе тиофенола генерируются тиильные радикалы, которые присоединяются к тройной связи субстратов.<sup>21</sup>

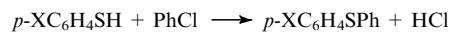


Газофазная реакция тиофенола с хлорбензолом и его пара-замещенными производными **2a–d** при 500–600°C приводит к симметричному **3a** и несимметричным диарилсульфидам **3b–d**.<sup>22,23</sup>



X = H (**a**), Me (**b**), OMe (**c**), Cl (**d**).

Аналогичные диарилсульфиды образуются при газофазном взаимодействии (500–620°C) пара-замещенных арентиолов с хлорбензолом.



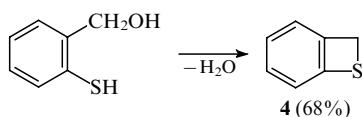
Получены аррениусовские выражения константы скорости реакции:<sup>23,24</sup>

$$X \quad k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

H	$3.89 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-149.90/RT)$
Me	$3.48 \cdot 10^9 \cdot \exp(-140.20/RT)$
OMe	$4.20 \cdot 10^8 \cdot \exp(-116.57/RT)$
Cl	$7.76 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-206.1/RT)$

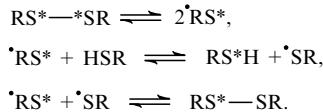
Тиофенол реагирует в газовой фазе при 400–530°C с 1,2-дихлорэтеном (смесь *E*- и *Z*-изомеров (3:1)) с образованием фенил(β-хлорвинил)сульфида (смесь *E*- и *Z*-изомеров (1:1), выход 84%).<sup>25</sup> В жидкой фазе при 140–160°C реакция тиофенола с β-бромстиролом приводит к фенил(β-стирил)сульфиду.<sup>26</sup> При 125–215°C тиофенол эффективно взаимодействует с 2- и 4-бромфенолом, 1-бром-2-нафтоловом, 1-бронинафтилином и 2-бронантраценом с образованием соответствующих фениларилсульфидов.<sup>27</sup>

*o*-Хлор- или *o*-хлорметилтиофенолы при импульсном вакуумном пиролизе элиминируют хлористый водород.<sup>19</sup> 2-Гидроксиметилтиофенол при 700°C в вакууме превращается в бензотиет (**4**).<sup>28</sup>

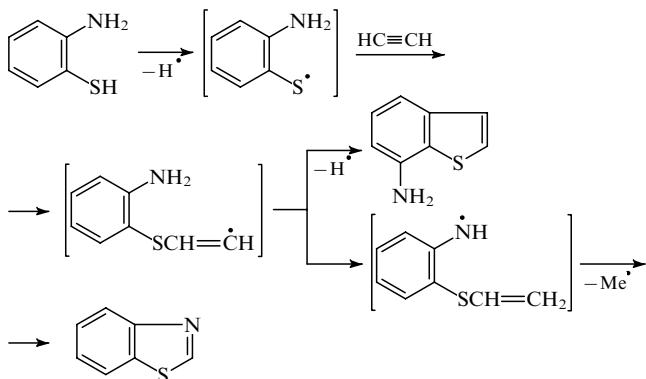


При совместном нагревании тиокрезола и дитолидисульфида с меченной изотопом  $^{35}\text{S}$  серой обнаружен обмен тиильными радикалами, который ускоряется под действием УФ-облучения (схема 1). Скорость реакции не зависит от концентрации тиола, а определяется способностью дисульфида генерировать тиильные радикалы за счет диссоциации связи S—S.<sup>29</sup>

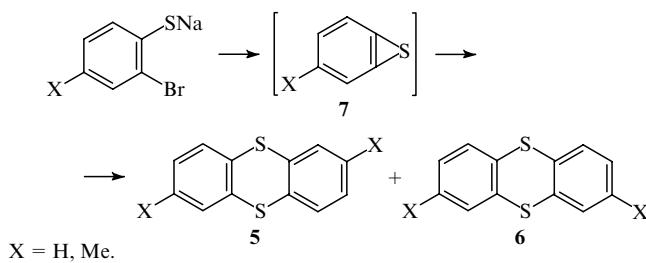
Схема 1



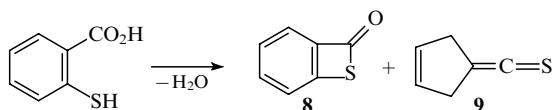
Основными продуктами газофазной реакции 2-аминотиоферола с ацетиленом при 450–600°C являются 7-амино-бензо[b]тиофен и бензотиазол. Их максимальный выход достигается при 600°C (39 и 41% соответственно).<sup>30</sup>



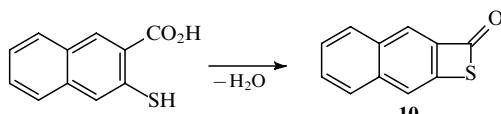
При пиролизе 2-бромтиофенолята натрия или его производных образуется тиантрен или смесь соответствующих изомерных тиантренов **5** и **6** в соотношении 1 : 1, что свидетельствует о промежуточном генерировании короткоживущего тиирена **7**.<sup>31,32</sup>



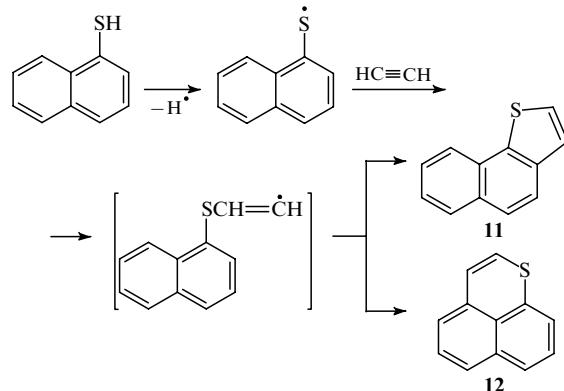
Импульсный вакуумный пиролиз при 610°C тиосалициловой кислоты приводит к бензотиет-2-ону (**8**) и 1,4-дигидрофульвентиону (**9**).<sup>33</sup>



Аналогичным образом при импульсном вакуумном пиролизе (840°C) 3-меркапто-2-нафто[3,2-b]тиет-2-он (**10**).<sup>34</sup>

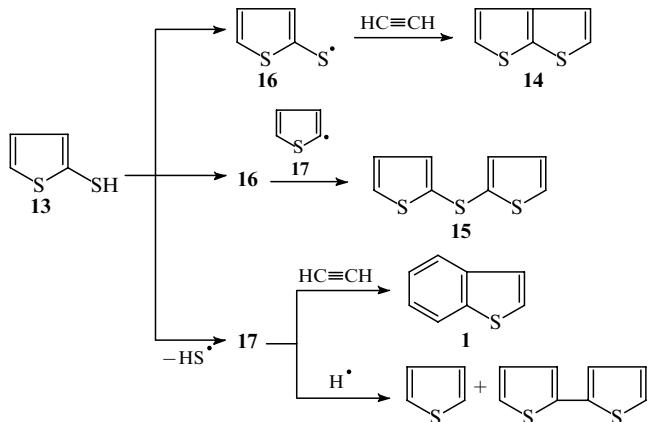


1-Тионафтол реагирует с ацетиленом при 410–700°C с образованием нафто[1,2-*b*]тиофена (**11**) и 1-тиафеналена (**12**) (выход может достигать 47 и 60% соответственно).<sup>35</sup>

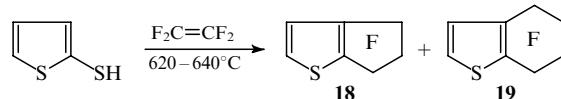


### 3. Гетарентиолы

Газофазная реакция 2-тиофентиола (**13**) с ацетиленом при 500–600°C приводит к тиено[2,3-*b*]тиофену (**14**) наряду с бис(2-тиенил)сульфидом (**15**), тиофеном и бензо[b]тиофеном.<sup>36</sup> Сложный характер превращений 2-тиофентиола обусловлен тем, что на первой стадии происходит разрыв связей S—H и C—S с образованием радикальных интермедиатов **16** и **17**, которые либо реагируют с ацетиленом, либо рекомбинируют.



Основным продуктом сопиролиза 2-тиофентиола с тетрафторэтиленом при 620–640°C является 4,4,5,5,6,6-гексафторцикlopента[*b*]тиофен (**18**); наряду с ним образуется 4,4,5,5,6,6,7,7-октафторциклогекса[*b*]тиофен (**19**).<sup>37</sup>



Реакция осуществляется за счет замещения тиольной группы в 2-тиофентиоле дифторкарбеном, образовавшимся из тетрафторэтилена, и последующего присоединения к тетрафторэтилену получившегося С-центрированного радикала. Продукт **19** образуется за счет отщепления тиольной группы от тиола и взаимодействия с тетрафторэтиленом тиенильного радикала.

Бромтиофентиолы нестабильны и разлагаются при перегонке с выделением бромистого водорода и сероводорода.<sup>38</sup>

### III. Сульфиды

Термическое разложение диорганилсульфидов осуществляется обычно с разрывом связи C—S. Прочность этой связи различается для разных типов соединений. В

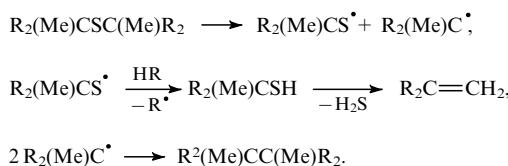
диалкилсульфидах  $\sigma$ -связи C—S могут быть образованы либо лишь за счет 3p-орбиталей,<sup>39</sup> либо с участием гибридных sp- и spd-орбиталей.<sup>40,41</sup> Атом серы в сульфидах может проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства при наличии в  $\alpha$ -положении к нему электроноакцепторных заместителей. В их отсутствие электроноакцепторные свойства атома серы проявляются слабо, так как в основном состоянии 3d-орбитали диффузны, и энергия перехода на них электрона не компенсируется энергией образования ковалентной связи. Наличие электроноакцепторных заместителей в сульфидах способствует появлению положительного заряда на атоме серы; прочность связи C—S при этом уменьшается. Неподеленные электронные пары атома серы сульфидов способны к сопряжению с  $\pi$ -системой кратной связи или ароматического кольца (вклад структур со связью 2p $\pi$ —3p $\pi$ ). Вследствие этого винил- и арилсульфиды проявляют слабые донорные свойства и отличаются высокой прочностью связи C—S.

## 1. Диалкилсульфиды и их производные

Пиролиз диалкилсульфидов начали изучать в 1928 г. с целью выяснения направления превращений сернистых компонентов нефти и нефтепродуктов при их переработке.<sup>42</sup> Было установлено, что при 500°C диэтилсульфид разлагается с образованием значительного количества сероводорода, 38 вес.% газообразных углеводородов и 10 вес.% этилтиола.<sup>42,43</sup> Диизопентилсульфид намного стабильнее. В продуктах пиролиза при 500°C содержится в основном непрореагировавший сульфид, 3-метилбутан-1-тиол и производные тиофена. Среди газообразных продуктов обнаружены алканы (64%), алкены (30%), сероводород и водород (0.5%). Дибутилсульфид при 500°C разлагается с заметной скоростью с образованием сероводорода и тиолов; при этом термодинамически ускоряется в присутствии бензола и замедляется в присутствии *n*-гептана. В вакууме дибутилсульфид разлагается при 380–410°C с образованием этилена и полисульфидов.<sup>44</sup> Продуктами пиролиза ди(*tert*-бутил)сульфива в статической системе при 25–250 мм рт. ст. и 360–413°C являются изобутилен, сероводород, изобутан, 1,1-диметилэтантиол и сера. В присутствии циклогексана резко увеличивается выход тиола, в несколько раз снижается выход сероводорода и не образуется сера. В проточной системе при 446–466°C дополнительное образование небольшое количество этана, этилена, пропана, пропилена и бутена.<sup>45</sup> В работе<sup>46</sup> определена термическая стабильность большинства диалкилсульфидов как в чистом виде, так и в растворе сурхансского керосина (фракция с т. кип. 180–200°C).<sup>46</sup>

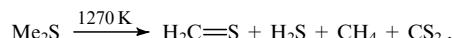
Диалкилсульфиды в газовой фазе при 400–800°C разлагаются на сероводород и соответствующие алкены по свободнорадикальному механизму через промежуточное образование алкантиолов (схема 2).<sup>42,47–49</sup>

Схема 2



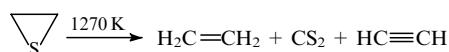
При пиролизе алкантиолов в вакууме (0.1 мм рт. ст.) выход сероводорода количественный. Несимметричные диалкилсульфиды, а также диалкилсульфиды с разветвленными алкильными цепями термически менее стабильны, чем симметричные ди(*n*-алкил)сульфиды.

При импульсном пиролизе в вакууме диалкилсульфиды, имеющие метильные группы в  $\beta$ -положении, при температурах около 1000 K превращаются в соответствующие олефины и сероводород

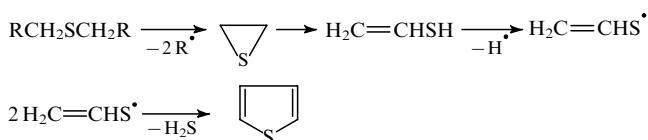


Все производные с  $\alpha$ -метильной группой и тиран термически более стабильны и распадаются при более высоких температурах.<sup>50</sup>

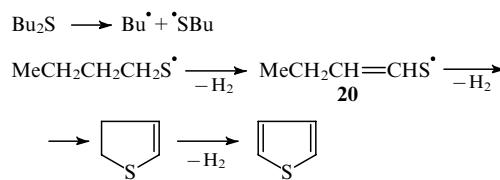
Наиболее стабилен тиран, несмотря на напряженность его молекулы. При 1270 K он образует этилен, ацетилен и сероуглерод.<sup>50</sup>



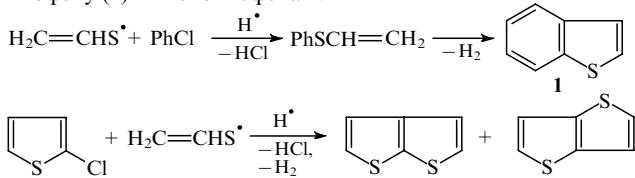
Новое направление термораспада ди(*n*-алкил)сульфидов, обнаруженное позднее,<sup>51,52</sup> приводит к этилентиолу, из которого далее формируется молекула тиофена. Генерирование этилентиола из диметилсульфida и из других диалкилсульфидов осуществляется скорее всего по единой схеме, включающей первоначальное образование молекулы тиiran и его последующую изомеризацию в этилентиол.



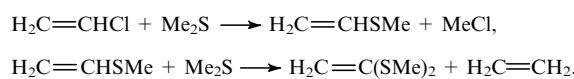
Из дибутилсульфida тиофен образуется преимущественно путем внутримолекулярной циклизации бутенилтильного радикала **20**.



Газофазная реакция диалкилсульфидов с хлорбензолом или 2-хлортиофеном приводит соответственно к бензо[*b*]-тиофену (**1**) и тиенотиофенам.<sup>52–55</sup>



Взаимодействие диметилсульфida с хлористым винилом в газовой фазе при 430–450°C сопровождается образованием 1,1-бис(метилтио)этана с выходом 30%.<sup>56</sup>



Термораспад алифатических сульфидов под давлением в среде неполярных растворителей (гептан, нонан, октан, декалин) осуществляется при 140–250°C. При этом сульфиды способны обмениваться группой RS с тиолами в соответствии со схемой 1. Скорость обмена выше в случае высших сульфидов и низших тиолов.<sup>48,57</sup>

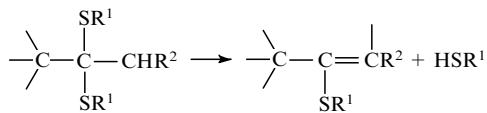
Разложение алифатических сульфидов при 300–400°C в расплавах эвтектик ZnCl<sub>2</sub>–HCl, ZnCl<sub>2</sub>–LiCl, ZnCl<sub>2</sub>–SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>–KCl, ZnCl<sub>2</sub>–KCl–NaCl, CuCl–KCl–NaCl приводит к смеси алканов и олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, а также водорода. В качестве промежуточных продуктов образуются комплексы типа (Pr<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. В эвтектиках, содержащих цинк, разложение сульфидов происходит быстрее; преимущественно образуется олефин, строение которого соответствует алкильной цепи исходного сульфida. Серу выделяется в виде ZnS, растворенного в расплаве.<sup>58</sup>

Термическое разложение бензилметилсульфида и замещенных 1,2-бис(бензилтио)этанов осуществляется в соответствии со схемой 2.5, 59

Полиэтиленсульфид разлагается при 230°C с образованием сероводорода, этана и небольшого количества этинила. Энергия активации этой реакции соответствует энергии гомолитического разрыва связи C—S в звеньях макроцепи полиэтиленсульфида.<sup>60</sup>

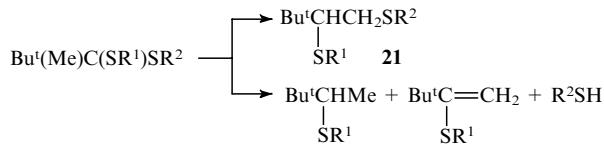
Термолиз бис(2-этоксиэтил)сульфида, 1,1-бис(этилтио)-этана и 1,3-бис(пропилтио)пропана осуществляется в соответствии с реакциями (1)–(4) за счет первоначального разрыва связей C—S.<sup>61</sup> Рассчитана энергия диссоциации связей C—S в этих соединениях.<sup>61</sup>

Нагревание диалкилдитиоацеталей до 130°C сопровождается элиминированием молекулы тиола и образованием соответствующего винилсульфида.<sup>62–64</sup>

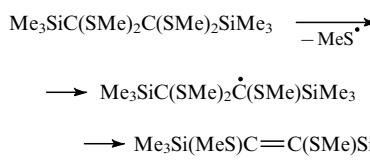
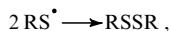
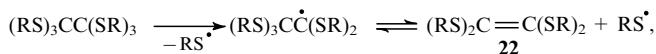


R<sup>1</sup> = Alk, Ar; R<sup>2</sup> = Alk.

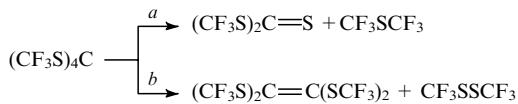
Основной процесс сопровождается частичной 1,2-перегруппировкой тиильной группы и образованием насыщенного сульфида 21 по следующей схеме.<sup>65–68</sup>



Гексакис(алкилтио)- и тетракис(метилтио)бис(триметилсилил)этаны термализуются при 110°C с образованием соответствующих производных этилена 22 за счет элиминирования алкилтиильных радикалов.<sup>69</sup>



Вакуумный пиролиз тетракис(трифторметилтио)метана при 400°C (1–1.5 мм рт. ст.) приводит в основном к бис(трифторметил)тритиокарбонату наряду с небольшими количествами бис(трифторметил)сульфида, -дисульфида и тетракис(трифторметилтио)этилена. Последний в качестве основного продукта образуется при пиролизе (400°C) тетракис(трифторметилтио)метана при атмосферном давлении. Механизм реакций включает образование свободных радикалов и карбенов.<sup>70</sup>



a) 400°C, 1 мм рт. ст.; b) 400°C, 760 мм рт. ст.

Гексакис(трифторметилтио)этан диссоциирует по связи C—C с образованием трис(трифторметилтио)метильных радикалов уже при 30°C.<sup>71</sup>

Метил(2-хлорэтил)сульфид при 360–400°C элиминирует хлористый водород.<sup>72</sup> При 400°C скорость его разложения в 234 раза выше, чем скорость разложения хлористого этила и этиленхлоргидрина.<sup>72</sup>



При 460–465°C 2-алкилтиоэтилацетаты элиминируют уксусную кислоту с образованием соответствующих алкилвинилсульфидов.<sup>73</sup>



R = Me, Bu<sup>t</sup>, Bu<sup>i</sup>, Bn.

2-Алкилтио-1-метилэтилацетаты при 500°C превращаются в смесь 1- и 3-(алкилтио)пропенов. При 400°C и малых временах контакта преобладают 3-изомеры.<sup>74</sup>



Термолиз алкил- и циклоалкилаллилсульфидов в газовой фазе при 400–500°C сопровождается молекулярной перегруппировкой, включающей циклическое четырех- или шестичленное переходное состояние, и приводит к соответствующим олефину и тиоальдегиду.<sup>75</sup>

В условиях импульсного пиролиза при 600–650°C аллилсульфиды 23 отщепляют пропен и превращаются в соответствующие тиокарбонильные соединения.<sup>76, 77</sup>

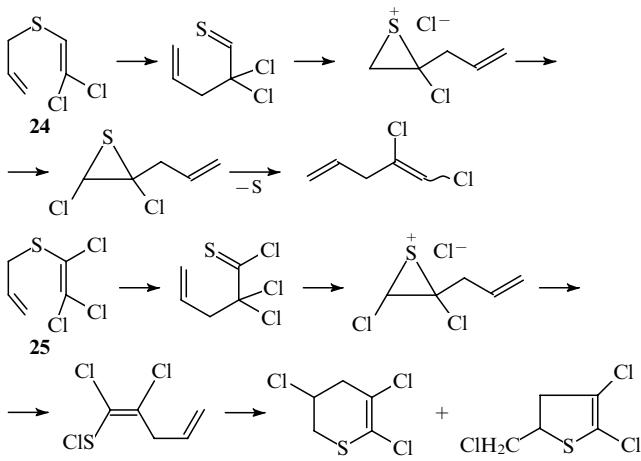


В продуктах пиролиза диаллил- и аллилбензилсульфида идентифицированы тиоакролеин и тиобензальдегид.<sup>76, 78</sup> 1,3-Бис(аллилтио)пропан при 520°C разлагается с образованием лабильного соединения, которое быстро превращается в полимер, состоящий из звеньев  $-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}-$  (см.<sup>79</sup>). *cis*-Ротамер метилвинилсульфида при нагревании до 200–600°C на 20% изомеризуется в *trans*-ротамер.<sup>80</sup>

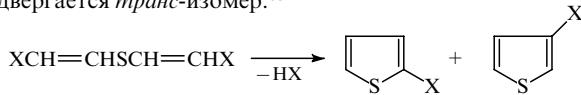
## 2. Винил- и этинилсульфиды

Термодеструкция 1-пропенил(*трем-бутил*)сульфида при 340–390°C протекает в 10 раз быстрее, чем ди(*трем-бутил*)сульфида и не ингибируется циклогексеном. При этом образуются изобутилен, изобутан и тример пропенилтиильного радикала.<sup>45</sup>

Нагревание аллил(2,2-дихлорвинил)сульфида (24) (160–180°C) и аллил(1,2,2-трихлорвинил)сульфида (25) (100–120°C) сопровождается уникальной перегруппировкой, приводящей в первом случае к 1,2-дихлор-1,4-пента-диену, а во втором — к 2,3-дихлор-5-хлорметил-4,5-дигидротиофену и 3,5,6-трихлор-3,4-дигидро-2*H*-тиопирану. Механизм реакций включает [3,3]-сигматропную перегруппировку и внутримолекулярное образование тиранового цикла.<sup>81</sup>

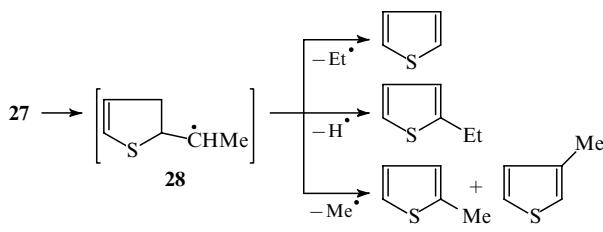
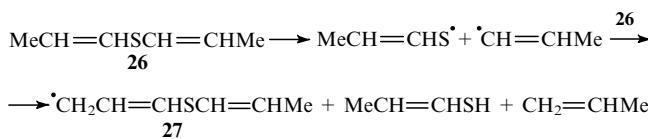


Газофазный пиролиз дивинилсульфида при 450–560°C приводит к тиофену (выход 40%).<sup>82</sup> Бис(2-хлорвинил)сульфид при 440–460°C превращается в 2- и 3-хлортиофен; при этом гетероциклизации преимущественно подвергается *транс*-изомер.<sup>83</sup>

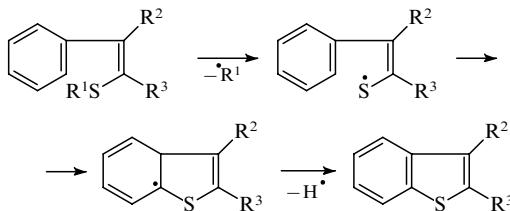


X = H, Cl.

Термолиз ди(1-пропенил)сульфида (**26**) в газовой фазе при 450–540°C приводит к пропентиолу, тиофену, метилтиофенам и 2-этилтиофену. Гетероциклы образуются за счет внутримолекулярной циклизации сульфида через общие радикальные интермедиаты **27** и **28**.<sup>84</sup>

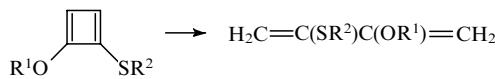


При пиролизе (580°C) в атмосфере азота алкил( $\beta$ -стирил)сульфиды внутримолекулярно гетероциклизуются в соответствующие производные бензо[*b*]тиофена (выход 50–70%).<sup>85</sup>



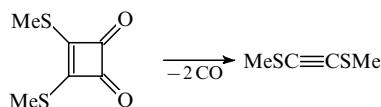
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Alk, Ph.

2-Аллокси(ацилокси)-3-алкил(арил)тиоциклобутадиены при нагревании до 350°C превращаются в соответствующие диены за счет расщепления связи C(1)–C(4) в цикле.<sup>86</sup>

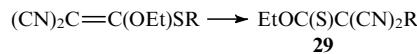


R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me, Ph, CO<sub>2</sub>Me, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, COMe.

Пиролиз 3,4-бис(метилтио)цикlobутен-1,2-диона при 450°C приводит к раскрытию кольца и образованию бис(метилтио)ацетилена и CO. При 550°C наряду с ними образуются сероуглерод и метантиол.<sup>87</sup>

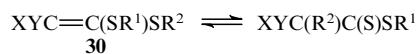


Аллил- и пропаргил(1,1-дициан-2-этоксивинил)сульфиды при перегонке претерпевают перегруппировку Кляйзена, превращаясь в *O*-этиловые эфиры соответствующих тиокарбоновых кислот **29**.<sup>88</sup>



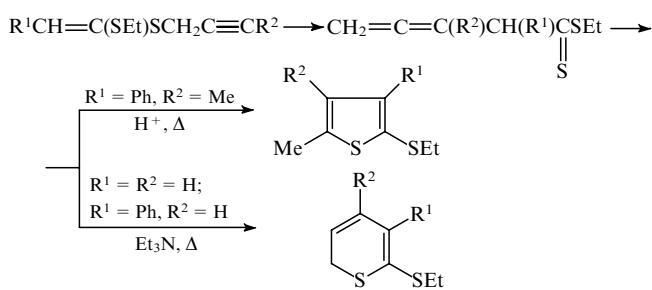
R = CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C ≡ CH.

Аллилтиоацетали кетенов **30** при нагревании превращаются в  $\alpha$ -аллиловые эфиры дитиокарбоновых кислот.<sup>89–91</sup>

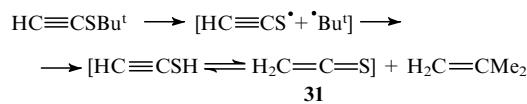


X, Y = CO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub>Et, CN, Ac, Bz и др; R<sup>1</sup> = All, Alk; R<sup>2</sup> = All.

Алленилтиоацетали кетенов при нагревании до 80–100°C претерпевают перегруппировку Кляйзена с образованием эфиров ацетилендитиокарбоновых кислот, а этинилтиоацетали кетенов при 100–140°C — в эфиры дитиокислот, содержащих алленовый фрагмент.<sup>92, 93</sup> Последние в некоторых случаях при перегонке частично или полностью гетероциклизуются с образованием 2*H*-тиопиранов или замещенных тиофенов.



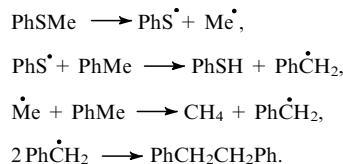
В результате вакуумного пиролиза *трем*-бутилтиоацетали сульфида при 500°C образуется тиокетен (**31**), который более стабилен, чем его таутомеры — тиирен и этинилтиол.<sup>94</sup>



При нагревании до 250°C дibenзилсульфид превращается в стильбен с выделением сероводорода, который далее частично восстанавливает стильбен в толуол. При этом выделяется сера, взаимодействующая со стильбеном с образованием тетрафенилтиофена.<sup>95</sup>

### 3. Арил- и гетарилсульфиды

Пиролиз смеси паров метилфенилсульфида и толуола при 600°C приводит к метану, тиофенолу и дibenзилу. Подтвержден мономолекулярный механизм этой свободнорадикальной реакции<sup>96</sup>

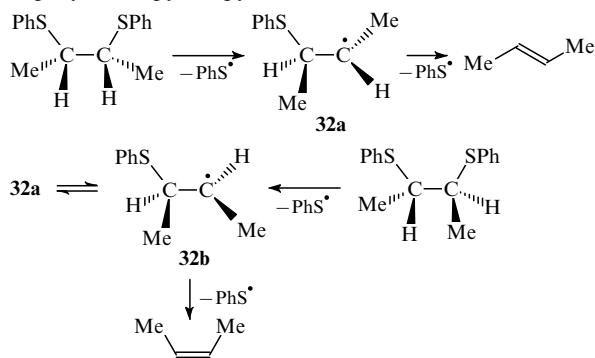


Изучена<sup>97</sup> кинетика термического разложения метилфенил- и метилбензилсульфидов при низком давлении и определены энергии диссоциации связей PhS—Me и PhCH<sub>2</sub>—SMe (67.5 и 59.4 ккал·моль<sup>-1</sup> соответственно). Энталпии образования радикалов MeS<sup>·</sup> и PhS<sup>·</sup> составляют 34.2 и 56.8 ккал·моль<sup>-1</sup> соответственно.<sup>97</sup>

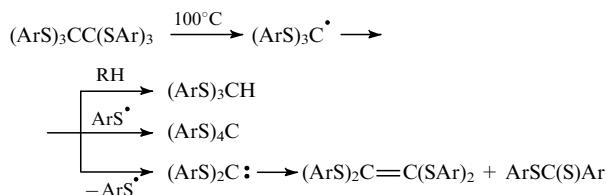
Нагревание бензилфенилсульфида до 250–270°C приводит к смеси жидких и газообразных продуктов — толуолу, 1,2-дифенилэтану, бифенилу, дифенилметану, стильбену, тиофенолу, тетрафенилтиофену, бензальдегиду, сероводороду и диоксиду углерода. Выход тиофенола достигает 31%.<sup>98</sup>

При импульсном пиролизе бензилфенилсульфида в вакууме ( $800^{\circ}\text{C}$ ) образуются 1,2-дифенилэтан и дифенилдисульфид, являющиеся продуктами рекомбинации бензильных и фентиильных радикалов соответственно.<sup>99</sup>

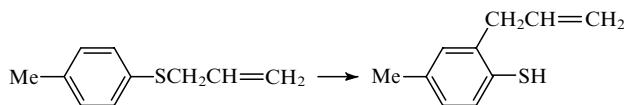
1,2-Бис(фенилтио)этан и его производные при  $350^{\circ}\text{C}$  разлагаются с образованием тиофенола, дифенилдисульфида и соответствующего алкена. Реакция протекает стереоспецифично как *транс*-элиминирование. Радикалы **32a** и **32b** быстрее превращаются в соответствующие бутены, чем изомеризуются друг в друга.<sup>100</sup>



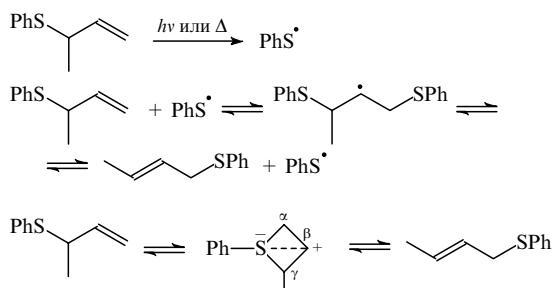
Термическая деструкция гексакис(фенилтио)этана начинается при  $100^{\circ}\text{C}$  за счет генерирования трис(фенилтио)метильного радикала, который был идентифицирован методом ЭПР.<sup>101–104</sup> Основное влияние на расщепление связи C–C в гексакис(арилтио)этанах оказывают стерические факторы (отталкивание связанных с атомами серы арильных групп). Диспропорционирование радикала  $(\text{ArS})_3\text{C}^{\bullet}$  приводит к основным продуктам реакции.<sup>101</sup>



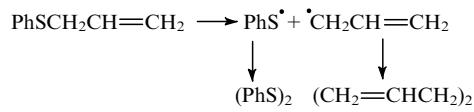
Ариаллилсульфиды при нагревании до  $200^{\circ}\text{C}$  претерпевают тиокляйзеновскую перегруппировку.<sup>105</sup>



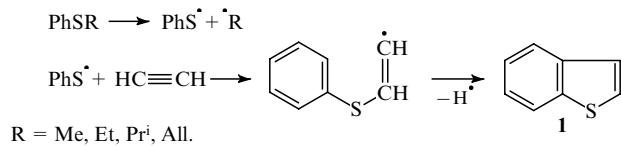
Аналогично ведут себя при нагревании аллил(2-бензофурил)- и аллил(2-бензотиенил)сульфиды. В последнем случае перегруппированный продукт подвергается гетероциклизации.<sup>106, 107</sup> Тиокляйзеновской перегруппировке аллиларилсульфидов обычно предшествует тиоаллильная. В работе<sup>108</sup> рассмотрены механизмы перегруппировки (радикальный или через четырехчленное переходное состояние).



При импульсном вакуумном пиролизе в аллилфенилсульфиде разрывается связь C–SPh, а образовавшиеся фентиильный и аллильный радикалы далее димеризуются.<sup>50</sup>



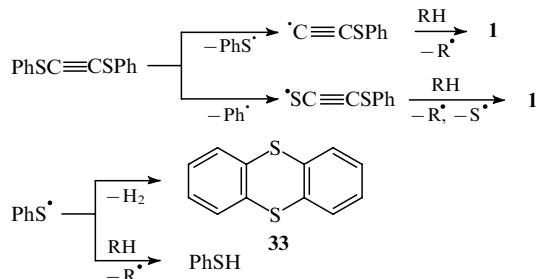
Газофазная реакция алкилфенил- и аллилфенилсульфидов с ацетиленом при  $480$ – $600^{\circ}\text{C}$  проходит селективно с образованием бензо[*b*]тиофена (**1**) путем присоединения фентиильных радикалов к тройной связи.<sup>109</sup>



R = Me, Et, Pr<sup>i</sup>, All.

Наибольший выход бензотиофена (**1**) достигнут при использовании аллилфенилсульфида, при этом реакция идет при более низкой температуре. Винилфенилсульфид при  $600^{\circ}\text{C}$  подвергается внутримолекулярной циклизации в бензотиофен.<sup>110</sup>

Пиролиз бис(фенилтио)ацетиlena при  $560^{\circ}\text{C}$  приводит к дифенилсульфиду, тиофенолу, тиантрену (**33**) и бензотиофену (**1**). Реакция протекает за счет генерирования и последующих превращений фенил- и фенилтиоэтинилтиильных радикалов.<sup>111</sup> В присутствии хлорбензола фентиильные радикалы реагируют с ним с образованием дифенилсульфида.



Диарилсульфиды отличаются от других диорганилсульфидов высокой прочностью связи C–S. Они обычно стабильны при  $400$ – $600^{\circ}\text{C}$ , а при более высоких температурах подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации. Так, дифенилсульфид при  $700$ – $750^{\circ}\text{C}$  превращается в дibenзотиофен, (2-метилфенил)фенилсульфид — в тиоксантен, а (2-гидроксифенил)фенилсульфид — в 4-гидроксидибензотиофен.<sup>112</sup> Менее стабилен дигенилсульфид. При  $500$ – $600^{\circ}\text{C}$  он распадается с образованием тиофена, изомерных тиофентиолов, битиенилов, а также изомеризуется в 2,3-битиенилсульфид. Эти превращения обусловлены присоединением тиильных радикалов к кратным связям тиофенового кольца и сульфидному атому серы.<sup>113</sup>

#### 4. Сульфенилгалогениды и соли сульфона

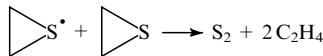
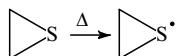
При нагревании алкансульфенилхлоридов до  $100^{\circ}\text{C}$  с низким выходом образуются алкилхлориды.<sup>114</sup> Импульсный пиролиз метансульфенилхлорида при  $590^{\circ}\text{C}$  приводит к тиоформальдегиду.<sup>115</sup> Бензолсульфохлорид разлагается при  $100^{\circ}\text{C}$  с образованием хлорбензола, дифенилдисульфида и хлорида серы. 4-Метил- и 4-метоксибензолсульфохлорид при  $90^{\circ}\text{C}$  превращаются в соответствующие замещенные хлорбензолы с элиминированием свободной серы.<sup>114</sup>

Термолиз галогенидов фенилдиарилсульфона при  $250^{\circ}\text{C}$  протекает количественно и приводит к смеси арилгалогенидов и диарилсульфидов со всеми возможными комбинациями арильных групп. При этом из галогенидов фенил-*n*-толил-2,5-диметилфенилсульфона с наибольшим выходом образуется пара 2,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>X и 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SPh.<sup>116</sup>

## 5. Циклические сульфиды

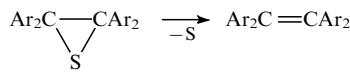
Простейший трехчленный циклический сульфид — тииран (этиленсульфид) — является трехцентровой диполярной системой атомов, находящейся в термодинамически невыгодном состоянии, но стабилизированной включением во фронтальные взаимодействия несвязывающих орбиталей гетероатома.<sup>117</sup> Характерным свойством тиира и его производных является способность отщеплять атом серы с образованием соответствующего алкена. Условия этой реакции, протекающей иногда даже при минусовых температурах, определяются характером заместителей, связанных с тиировановым циклом: заместители, обладающие  $-E$ -эффектом, и многие  $\pi$ -донорные системы обычно облегчают десульфирование.

Сам тииран количественно распадается в газовой фазе при 250°C на этилен и элементную серу. Реакция является гомолитической первого порядка с энергией активации 40.2 ккал·моль<sup>-1</sup>. Величина энергии активации исключает прямое отщепление атома серы или расщепление кольца, так как она ниже энталпии этих реакций. Предложен молекулярный механизм реакции, включающий участие промежуточного возбужденного тиирана.<sup>118, 119</sup>



Эта схема подтверждается тем, что низкотемпературный термолиз *цикло*- и *транс*-2,3-диметилтиира строго стереоспецичен.<sup>118</sup>

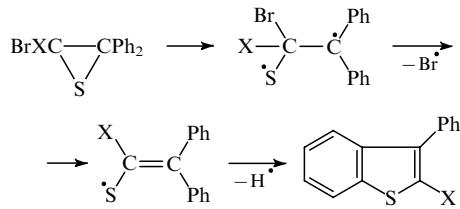
Газофазный пиролиз тиира при 500–600°C сопровождается образованием сероводорода, этилентиола, тиофена, бензотиофена и углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> (см.<sup>120</sup>). Алкил-, циклоалкил-, 2-арил- и 2,3-диарилтиираны элиминируют серу при перегонке или незначительном нагревании.<sup>121–124</sup> Лишь тетраарилтиираны распадаются при более высокой температуре (180–215°C) с образованием тетраарилэтилов.<sup>125, 126</sup>



Ar = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и др.

Аналогичным образом реагирует 2,2-дифенил-3,3-дихлортииран.<sup>127</sup>

Термические превращения 3-бром- и 3,3-дигидро-2,2-дифенилтииранов сопровождаются внутримолекулярной циклизацией первоначально генерируемых тиильных радикалов без элиминирования серы.<sup>127</sup>

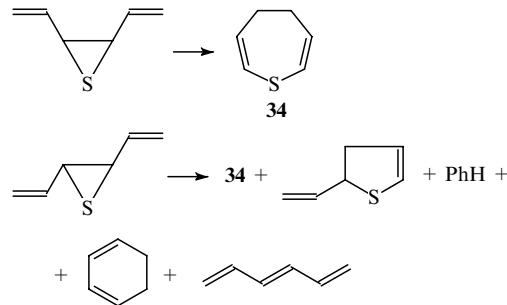


X = H, Br.

2,2-Дифенил-3-хлор-3-X-тиираны при нагревании также циклизуются в соответствующие бензотиофены.<sup>128, 129</sup>

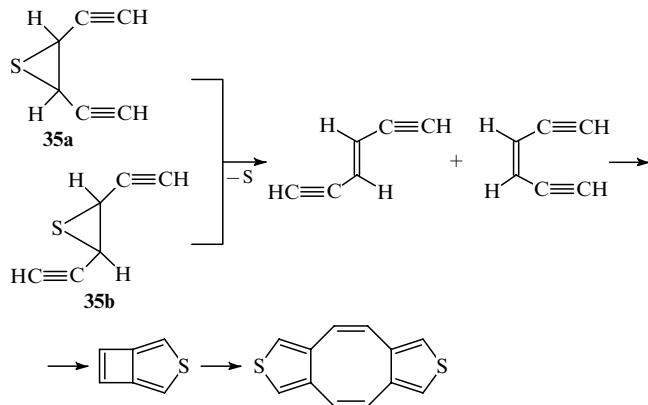
Тетрафорттииран отличается высокой термической стабильностью. Он превращается в дифорттиоформальдегид, тетрафорттилен и ряд других продуктов лишь при 430°C (конверсия неполная).<sup>130</sup>

Термолиз *цикло*- и *транс*-дивинилтииранов (340°C) сопровождается перегруппировкой Коупа в 4,5-дигидротиепан (34).<sup>131</sup>



Продуктами термолиза *цикло*- и *транс*-2-винил-3-фенилтииранов (360–400°C) являются дигидротиофен, тиофен, а также *цикло*- и *транс*-изомеры 1-фенилбутадиена.<sup>131</sup> При относительно высоких концентрациях тиира доминирует бимолекулярный механизм.<sup>132</sup> Мономолекулярное десульфирование становится основным процессом с уменьшением концентрации тиира в ходе реакции.

Пиролиз в растворе (толуол-d<sub>8</sub>, 100°C) *цикло*- (35a) и *транс*-2,3-диэтилтииранов (35b) дает только десульфирированные олефины. При пиролизе *цикло*-изомера 35a в проточной системе помимо олефинов с выходом 6% получается тиеноциклогексадиен, который димеризуется при стоянии в растворе бензола.



Таким образом, основным направлением термического разложения тиира и его производных при температурах до 200–350°C является элиминирование серы. Лишь в случае бромзамещенных дифенилтииранов отмечена изомеризация кольца в винилтиольную форму. Молекула дивинилтиирана также подвергается только внутримолекулярной перестройке. При нагревании тиира до более высоких температур (до 1000°C) происходит не элиминирование серы, а частично разрыв кольца по связи C–S и частично изомеризация в этилентиол. Образующиеся нестабильные бирадикалы и тиильные радикалы распадаются с образованием сероводорода, углеводородов и тиофена.<sup>120</sup>

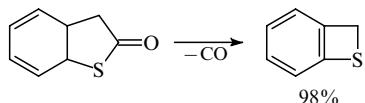
Четырехчленные серосодержащие гетероциклы довольно нестабильны. Тиетан (триметиленсульфид) разлагается при нагревании до 95°C. Его термическая деструкция в вакууме (250°C, 10 мм рт. ст.) приводит к маслообразному полимеру и небольшим количествам сероводорода, этилена, этана, пропилена и пропана.<sup>117, 131</sup> Продуктом импульсного пиролиза тиетана при 1000°C является тиоформальдегид.<sup>133</sup> Показано,<sup>134</sup> что фотолиз тиетана, 3-этил-2-пропилтиетана, 3-метилтиетана в газовой фазе, в растворе и в стеклообразной матрице проходит с расщеплением связи C–S и образованием 1,4-бирадикала. Производные тиета (тиациклогексена) полимеризуются уже при комнатной температуре. Они сравнительно стабильны лишь в растворах.<sup>135</sup>

Более стабильны пятичленные серосодержащие гетероциклы. Тиолан устойчив до 450°C. При 500°C он разлагается на 10%, а при 550°C — на 60% с образованием тиофена,

сероводорода и углеводородов. 1-Тиаиндан разлагается при 450°C на сероводород и тиолы.<sup>136</sup>

Термическое разложение 2,5-дигидротиофена при 600°C приводит к тиофену и водороду в соотношении 1:1; образуются также сероводород и полимерные продукты. Водород при этом выделяется синхронно с другими продуктами.<sup>119,137</sup>

При импульсном вакуумном пиролизе (700°C, 0.05 мм рт. ст.) бензо[b]тиофен-2(3H)-он превращается в бензотиет.<sup>138</sup>

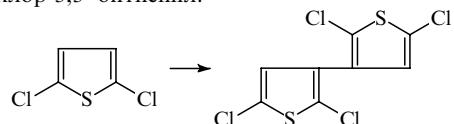


2,3-Дигидротиофен-2,3-дионы и их аналоги при импульсном пиролизе в вакууме образуют соответствующие тиетоны за счет элиминирования CO.<sup>139</sup>

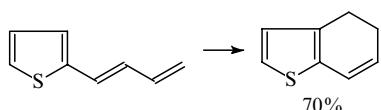
Тиофен стабилен до 800°C, а при 850°C разлагается с образованием смеси изомерных битиенилов, бензотиофена и фенилтиофена (с общим выходом 7–8%), а также газообразных продуктов.<sup>140</sup> В проточно-рециркуляционной системе выход изомерных битиенилов составляет 30%, бензотиофена — 20% и фенилтиофена — 10%. Сероводород ускоряет термическое превращение тиофена в изомерные битиенилы, среди которых преобладают 2,3'- и 3,3'-изомеры (общий выход 95%).<sup>141</sup>

Основными продуктами пиролиза 2-метилтиофена при 825°C являются сероводород, тиофен и бензол. Образование ароматических соединений обусловлено при этом конденсацией промежуточных радикалов и карбенов.<sup>142</sup>

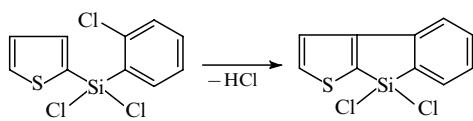
2,5-Дихлортиофен при 560–570°C конденсируется в тетрахлор-3,3'-битиенил.<sup>143</sup>



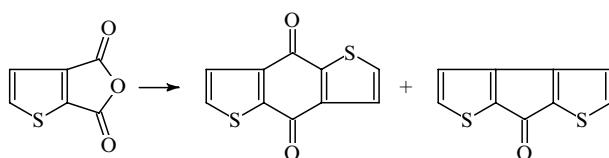
Вакуумный пиролиз 1-(2-тиенил)бута-1,3-диена при 525–575°C и 0.1–1.0 мм рт. ст. приводит к 4,5-дигидробензо[b]тиофену.<sup>144</sup>



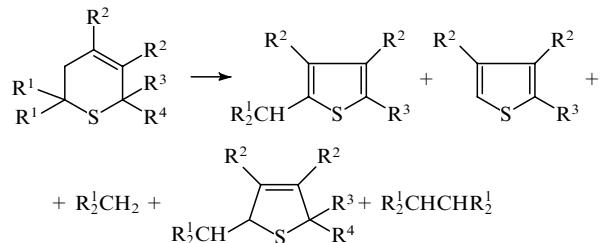
2-Хлорфенил(2-тиенил)дихлорсилан гетероциклизуется при 480–700°C.<sup>145</sup>



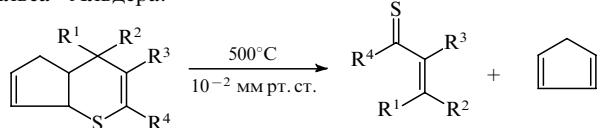
Вакуумный термолиз в проточной системе ангидрида тиофен-2,3-дикарбоновой кислоты при 500°C (1–5 мм рт. ст.) приводит к тиофеновым аналогам антрахинона и флуоренона.<sup>146</sup>



Шестичленные серосодержащие гетероциклы термически менее стабильны, чем тиофен и его производные. Дигидро-2*H*-тиопираны уже при нагревании до 260°C в атмосфере аргона претерпевают перегруппировку в соответствующие тиофены и дигидротиофен.<sup>147</sup>

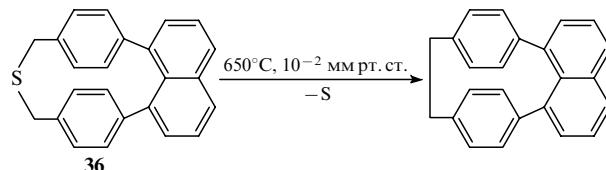


Конденсированные 2*H*-дигидротиопираны при импульсном пиролизе в вакууме распадаются по ретрореакции Дильтса–Альдера.<sup>148</sup>



Тетразамещенные 4-тиапироны при нагревании до 200–250°C перегруппировываются в соответствующие 2-тиапироны.<sup>149</sup>

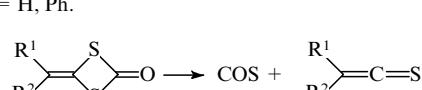
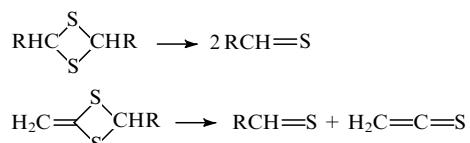
Импульсный пиролиз в вакууме полиядерного циклического сульфида **36** проходит с элиминированием атома серы и образованием углеводорода циклофанового типа.<sup>150</sup>



Достаточно стабильными в газовой фазе являются бензотиофен и дibenзотиофен. При взаимодействии бензотиофена с атомарным водородом при 150°C гидрируется как ароматическое, так и тиофеновое кольцо. При 560°C гидрируется только тиофеновое кольцо с образованием винилфенилсульфида.<sup>151,152</sup> Октахлор-2,3-дигидробензотиофен при 200–400°C превращается в гексахлорбензотиофен.<sup>153</sup>

Дibenзотиофен не разлагается при нагревании до 900°C. Тиантрен при 550°C частично разлагается с образованием дibenзотиофена и бензола. В связи с высокой стабильностью этих гетероциклов не вся сера, которая содержится в циклических сульфидных структурах, теряется при пиролизе углей.<sup>154</sup>

Направление газофазного термолиза дитиациклоалканов и -аленов зависит от природы гетероцикла. Вакуумный термолиз 1,3-дитианов<sup>155</sup> и -дитиетанов<sup>155,156</sup> при 300–750°C сопровождается распадом на исходные мономеры — тиоальдегиды и тиокетены.



R<sup>1</sup> = CN; R<sup>2</sup> = CN, COMe, COOEt.

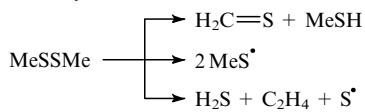
Бис(трифторметил)тиокетен, полученный при пиролизе своего димера **37** при 650°C, стабилен в запаянной ампуле несколько месяцев.<sup>157</sup> Помимо него в этой реакции образуются сероуглерод, тетракис(трифторметил)аллен и перфторизобутилен.



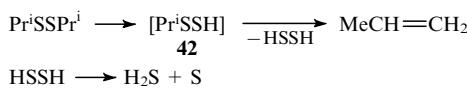
## 1. Диалкилдисульфиды

Термический распад диалкилдисульфидов начинается при температуре примерно на 200–250°C ниже, чем распад аналогичных сульфидов.<sup>45</sup> Температура полного разложения диалкилдисульфидов определена методом фотоэлектронной спектроскопии. Она понижается с увеличением длины и разветвления алкильной цепи от 1100 K ( $\text{Me}_2\text{S}_2$ ) до 690 K ( $\text{Bu}_2^t\text{S}_2$ ).<sup>50</sup>

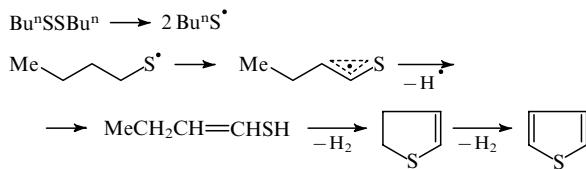
Основными продуктами газофазного пиролиза диалкилдисульфидов при 500°C являются соответствующие тиолы, диалкилсульфиды, сероводород, а также предельные и непредельные углеводороды. В небольшом количестве образуется тиофен.<sup>49</sup> При более высоких температурах (580–610°C) основным жидким продуктом пиролиза диметилдисульфида является сероуглерод (выход 23.5%). В этих же условиях из диэтилдисульфида сероуглерод образуется лишь с выходом 9.5%.<sup>175</sup> Импульсный пиролиз диметилдисульфида в вакууме при 300–700°C приводит к метантиолу и тиоформальдегиду, а при 900°C — в основном к сероуглероду.<sup>77,176</sup> Добавка метантиола не влияет на протекание реакции, а сероводород существенно ускоряет пиролиз диметилдисульфида.<sup>177</sup> Тиоформальдегид и метантиол обнаружены и охарактеризованы методом ФЭС. Полагают, что они образуются как по молекулярному, так и по радикальному механизму.<sup>47,178–180</sup>



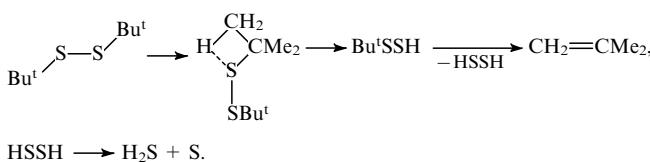
Взаимодействие тиильных радикалов с исходным дисульфидом приводит к его полному разложению. Аналогичным образом протекает вакуумный пиролиз диэтилдисульфида.<sup>178</sup> Импульсный пиролиз дизопропилдисульфида проходит, вероятно, через стадию образования изопропилсульфана (42), так как в продуктах пиролиза более стабильный пропан-2-тиол не обнаружен.<sup>50</sup>



Конденсат, который образуется при газофазном пиролизе ди(*n*-бутил)дисульфида при 500–550°C, является чистым тиофеном (выход 40–60%). Остальные продукты — газообразные углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> и сероводород.<sup>181</sup> Механизм реакции включает термическое генерирование бутилтиильных радикалов и их внутримолекулярную циклизацию в дигидротиофен, который далее дегидрируется.<sup>137,182</sup>

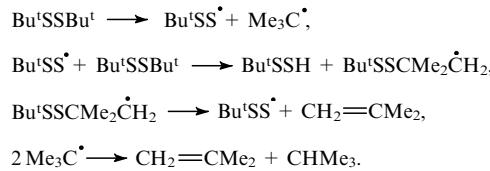


Газофазный пиролиз ди(*трет*-бутил)дисульфида при 330–400°C как в проточной, так и в статической системе (60–212 мм рт. ст.) приводит к изобутилену и *трет*-бутилгидросульфиду. Последний затем разлагается на поверхности реактора с образованием сероводорода и серы.<sup>183</sup>



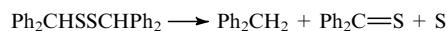
При 1127°C получается сероуглерод, сероводород, ацетилен и метан.<sup>45</sup> Поскольку связь C—S в ди(*трет*-

бутил)дисульфиде слабее связи S—S, тиильные радикалы не образуются. Первоначальный разрыв связи C—S может привести к короткому цепному процессу

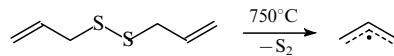


Подтверждением предложенной<sup>45</sup> схемы является образование изобутана (5% в проточной системе и 13% в статической).

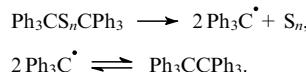
Термическое разложение бис(дифенилметил)дисульфида при 150–200°C приводит к тиобензофенону, дифенилметану и сере. Реакция ускоряется при более высоких температурах.<sup>184</sup>



Диаллилдисульфид при импульсном пиролизе элиминирует серу. При этом в аргоновой матрице зафиксирован и изучен методами ИК-, УФ-спектроскопии и ЭПР аллильный радикал.<sup>185</sup>

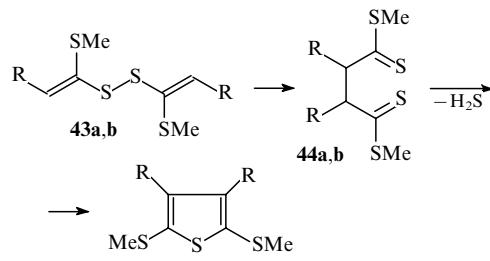


Бис(трифенилметил)полисульфиды разлагаются при нагревании в кипящем бензоле с образованием гексафенилэтана и серы. При этом термическая стабильность  $\text{Ph}_3\text{CS}_n\text{CPh}_3$  падает при изменении *n* в следующем ряду: 1 > 3 > 4 > 2<sup>186</sup>



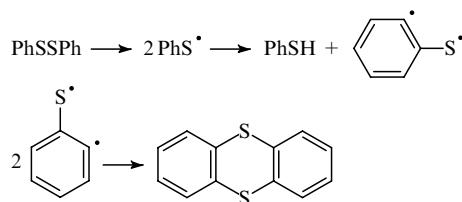
## 2. Непредельные, ароматические и гетероароматические дисульфиды

Бис(1-метилтиопропенил)- (43a) или бис(1-метилтио-2-фенилвинил)дисульфиды (43b) при 100–200°C гетероциклизуются в тетразамещенные тиофены. Реакция осуществляется за счет [3,3]-сигматропной перегруппировки Коупа соединений 43a,b в соответствующие дитиоэфиры 44a,b, от которых отщепляется сероводород.<sup>187,188</sup>



R = Me (a), Ph (b).

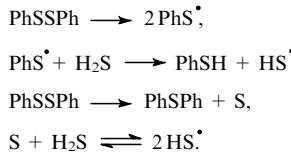
При нагревании дифенилдисульфида до 260–300°C в инертной атмосфере образуются тиофенол и тиантрен. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму.<sup>189</sup>



Аналогичные продукты получаются при термолизе бис(4-метилфенил)дисульфида. Образование фентиильных радика-

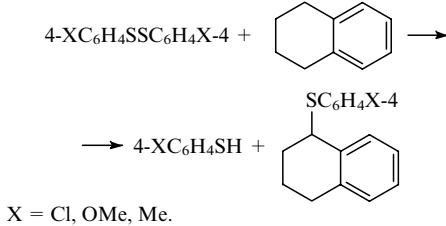
лов при вакуумном пиролизе дифенил- и 2,2'-динафтилдисульфида ( $400\text{--}700^\circ\text{C}$ ) подтверждено методом ЭПР (в матрице жидкого азота).<sup>190</sup>

Термолиз дифенилдисульфида при  $180\text{--}250^\circ\text{C}$  в атмосфере сероводорода приводит к тиофенолу и дифенилсульфиду. Максимальный выход тиофенола (52%) достигается при  $180^\circ\text{C}$ ; при  $250^\circ\text{C}$  основным продуктом реакции является дифенилсульфид (выход 82%). Тиофенол и дифенилсульфид образуются в результате параллельных реакций<sup>191</sup>

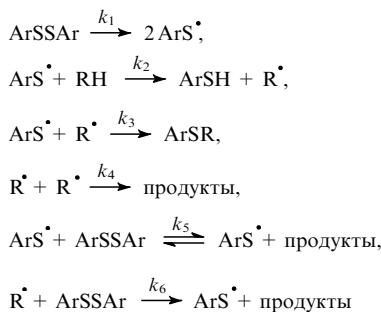


Термораспад дифенилдисульфида с выделением серы преобладает при высоких температурах и, по-видимому, инициируется сероводородом.

Термолиз диарилдисульфидов в кипящем тетралине проходит с образованием соответствующих арентиолов и 1,2,3,4-тетрагидро-1-арилтионафталинов.<sup>192</sup>



Предложен<sup>192</sup> механизм реакции



RH — тетралин, R<sup>•</sup> — радикал, полученный из тетралина.

Реакция инициируется арилтиильными радикалами, генерируемыми при термодиссоциации связи S—S диарилдисульфидов. Арилтиильные радикалы отщепляют  $\alpha$ -водород от тетралина, получившиеся тетралинильные радикалы реагируют либо с тиильными либо с другими тетралинильными радикалами. На основании кинетических исследований и электронных спектров предположено, что арилтиильные радикалы являются  $\pi$ -радикалами.<sup>192</sup>

Скорость разложения дифенилдисульфидов увеличивается при введении заместителей в пара-положение бензольного кольца. Порядок изменения скоростей реакции в зависимости от заместителя ( $\text{MeO} > \text{Cl} \simeq \text{Me} > \text{H}$ ) соответствует ряду устойчивости тиильных радикалов, которая увеличивается за счет резонансного взаимодействия пара-заместителя с ароматическим кольцом.

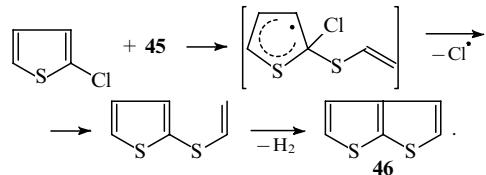
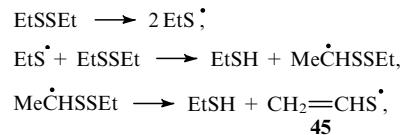
Ди(2-тиенил)дисульфид при нагревании до  $130\text{--}180^\circ\text{C}$  в атмосфере сероводорода элиминирует серу с образованием ди(2-тиенил)сульфида.<sup>193</sup>

### 3. Термические реакции с участием дисульфидов

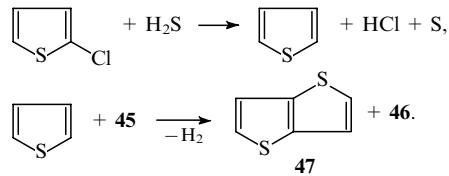
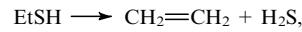
Тиильные радикалы, генерируемые при термическом разложении диалкилдисульфидов, способны замещать атом гало-

гена у  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода и присоединяться к тройной связи ацетиленов и его производных. При этом преимущественно образуются гетероциклические соединения ряда тиофена.

Газофазная реакция 2-хлортиофена с диэтилполисульфидами при  $560^\circ\text{C}$  приводит к смеси тиено[2,3-*b*]тиофена (**46**) и тиено[3,2-*b*]тиофена (**47**) в соотношении 4 : 1 (общий выход до 33%). Образование тиено[2,3-*b*]тиофена обусловлено присоединением винилтиильных радикалов **45**, генерируемых из диэтилполисульфидов, к 2-хлортиофену с последующей гетероциклизацией<sup>55</sup>

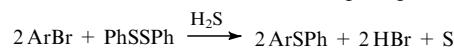


Оба изомерных тиенотиофена образуются в параллельной реакции присоединения винилтиильных радикалов к тиофену, который получается при восстановлении 2-хлортиофена сероводородом

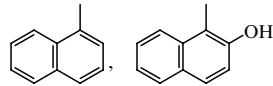


Хлорбензол реагирует с диалкилдисульфидами в газовой фазе по аналогичным схемам.<sup>194</sup>

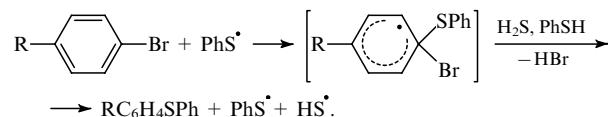
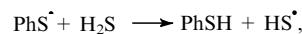
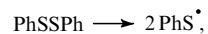
Арилбромиды эффективно взаимодействуют с системой дифенилдисульфид — сероводород при  $125\text{--}240^\circ\text{C}$  с образованием арилфенилдисульфидов (выход 49–84%).<sup>195</sup> Температура тиилирования понижается при введении  $\pi$ -донорного заместителя в бензольное кольцо арилбромида.



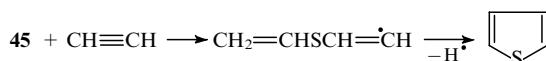
Ar = Ph, 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,



Реакцию инициируют фентиильные радикалы, образовавшиеся из дифенилдисульфида, которые замещают атом брома в арилбромиде. При этом на стадии передачи цепи вновь генерируются фентиильные радикалы, которые, кроме того, играют роль переносчиков атомов водорода от сероводорода<sup>195</sup>



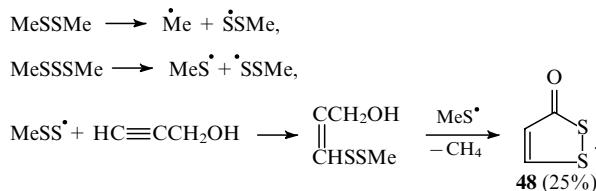
Диалкилдисульфиды в газовой фазе при  $470\text{--}520^\circ\text{C}$  реагируют с ацетиленом с образованием тиофена (выход до 60%) и изомерных тиенотиофенов. Тиофен является продуктом присоединения к ацетилену винилтиильных радикалов **45**, генерируемых при термолизе диалкилдисульфидов.<sup>196</sup>



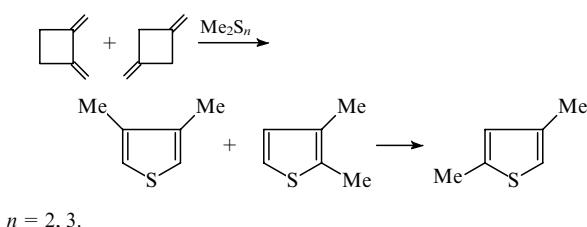
Изомерные тиенотиофены **46** и **47** образуются при присоединении винилтиильных радикалов **45** к тиофеновому кольцу. Вместо диэтилдисульфида в реакцию с ацетиленом вводят так называемое «дисульфидное масло», являющееся смесью диметил-, диэтил- и метилэтидисульфида. Все эти дисульфиды при пиролизе генерируют винилтиильные радикалы **45**,<sup>175</sup> которые связываются ацетиленом. Однако выход тиофена при этом ниже, чем при использовании чистого диэтилдисульфида.<sup>197</sup> Если в реакцию с ацетиленом вводить смесь диэтилдисульфида и диэтилселенида, выход тиофена повышается до 92%.<sup>198</sup>

Взаимодействие 2-хлортиофена с системой диэтилдисульфид–ацетилен при 650–700°C приводит к тиофену и тиено[2,3-*b*]тиофену (**46**).<sup>199</sup> Тиофен является продуктом взаимодействия ацетиlena с винилтиильными радикалами **45**. Тиено[2,3-*b*]тиофен (**46**) образуется при взаимодействии ацетиlena с 2-тиенилтиильными радикалами **16**, генерируемыми *in situ* из 2-хлортиофена и сероводорода (продукта термодеструкции диэтилдисульфида). Ацетилен является более эффективной «ловушкой» тиильных радикалов, чем 2-хлортиофен; его добавление подавляет побочную реакцию образования бис(2-тиенил)сульфида.<sup>199</sup>

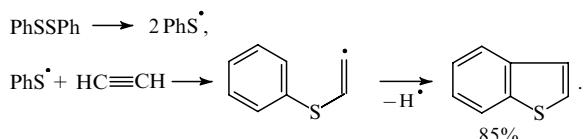
Газофазная реакция диметилди- или диметилтрисульфида с пропаргиловым спиртом при 500°C приводит к 1,2-дитиол-3-ону (**48**).<sup>200</sup> В этой реакции пропаргиловый спирт выступает как «ловушка» радикалов MeSS·.



Основными продуктами газофазной реакции диметилди- или диметилтрисульфида со смесью 1,2- и 1,3-диметиленцикlobутанов при 450–500°C являются диметилтиофены (смесь 3,4-, 2,3- и 2,4-изомеров).<sup>201</sup> Реакция осуществляется за счет раскрытия циклобутанового кольца метилтиильными радикалами.



Газофазное взаимодействие дифенилдисульфида с ацетиленом при 500°C протекает с селективным образованием бензо[*b*]тиофена<sup>21</sup>



1,1-Динафтилдисульфид реагирует в газовой фазе с ацетиленом аналогично нафтилин-1-тиолу (см. раздел II.2).<sup>35</sup>

## VI. Заключение

Таким образом, при термических реакциях органических соединений серы генерируются не только тиильные радикалы, но и такие высокореакционноспособные интерме-

диаты, как тиоформальдегид и другие тиоальдегиды, этилентиол, тиокетены, тиокетоны и др.

Последующие превращения этих интермедиатов, их реакции с тиильными радикалами и с органическими добавками обусловливают все многообразие продуктов, получающихся при термолизе и пиролизе сероорганических соединений. Многие из этих процессов проходят с высокой селективностью, что позволяет использовать сероорганические соединения для получения ряда веществ, недоступных иными методами.

## Литература

- Э.Н.Дерягина. В кн. *Органические соединения серы. Общие вопросы*. (Под ред. Л.И.Беленьского). Химия, Москва, 1988. С. 46
- G.Martin. In *The Chemistry of Sulfur-Containing Functional Groups*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1993. P. 395
- W.Tsang. *J. Chem. Phys.*, **40**, 1498 (1964)
- J.L.Boivin, R.MacDonald. *Can. J. Chem.*, **33**, 1281 (1955)
- A.H.Schon, B.deB.Darwent. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4806 (1954)
- M.Сушока, Л.Аомура. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, **187** (1974); *РЖХим.*, 2 П 194 (1974)
- P.E.Gagnon, J.L.Boivin, D.C.Watson. *Can. J. Chem.*, **37**, 1846 (1959)
- T.O.Bamkole. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 439 (1977)
- C.J.Thompson, R.A.Meyer, J.S.Boll. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3284 (1952)
- M.Сугиока, Т.Йоцуяначи, Л.Аомура. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, **191** (1970); *РЖХим.*, 19 Б 963 (1971)
- N.Barroeta, G.Martin, J.Capasso. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **9**, 177 (1978)
- Пат. 3889539 США; *Chem. Abstr.*, **83**, 43033 (1975)
- W.Schäfer, A.Schweig. *Z. Naturforsch., A Phys. Sci.*, **30**, 1785 (1975)
- М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Журн. орг. химии*, **22**, 846 (1986)
- М.Г.Руденко, В.Н.Громова. *Докл. АН СССР*, **81**, 207 (1951)
- Л.Г.Шагун, Л.К.Паперная, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **2390** (1979)
- H.W.Robertson, W.Steedman. *Fuel*, **45**, 375 (1966)
- Пат. 2035121 США; *Chem. Abstr.*, **30**, 29859 (1936)
- H.Bock, B.Solouki. *Angew. Chem.*, **93**, 425 (1981)
- V.A.Kaduk, Toby Sidney. *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 829 (1977)
- Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1506 (1989)
- М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.Г.Клочкива, Г.М.Иванова. *Журн. орг. химии*, **12**, 1367 (1976)
- Г.М.Иванова, Л.К.Воронова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **15**, 1232 (1979)
- Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Е.П.Леванова, Т.А.Шилкина, Н.В.Руссавская, Г.Н.Доленко. *Журн. орг. химии*, **(1999)** (в печати)
- Н.Д.Иванова, Н.А.Корчевин, М.В.Сигалов, В.В.Кейко, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **28**, 751 (1992)
- М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова, Т.Л.Усова. *Журн. орг. химии*, **17**, 2244 (1981)
- Л.К.Паперная, Г.М.Панова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **22**, 1975 (1986)
- Mao Yuh-Lin, V.Boekelheide. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 1732 (1980); *РЖХим.*, 5 Ж 182 (1981)
- Е.Н.Гурьянова, В.Н.Васильева. *Журн. физ. химии*, **28**, 60 (1954); **29**, 576 (1955)
- Э.Н.Сухомазова, Н.А.Корчевин, Н.В.Руссавская, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **26**, 2458 (1990)
- J.I.G.Cadogan, J.T.Sharp, M.J.Trattles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 900 (1974)
- T.Woolridge, T.D.Roberts. *Tetrahedron Lett.*, 2643 (1977)
- R.Schulz, A.Schweig. *Tetrahedron Lett.*, 59 (1979)
- C.Wentrup. *Lect. Heterocycl. Chem.*, **7**, 91 (1983)
- Н.В.Руссавская, Э.Н.Сухомазова, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **27**, 1743 (1991)

36. Н.В.Руссавская, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероциклических соединений*, 1565 (1989)
37. А.М.Максимов, В.Е.Платонов, Г.Г.Якобсон, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **15**, 1839 (1979)
38. S.Gronowitz, P.Moses, A.Brittia Hornfeldt. *Ark. Kemi*, **17**, 237 (1961)
39. C.C.Price. *Chem. Eng. News*, **42**, 58 (1964)
40. J.H.Gibbs. *J. Phys. Chem.*, **59**, 644 (1955)
41. И.Ц.Ляст, Р.Г.Нурратуллин. В кн. *Химия и технология органических соединений серы, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 8*. Вышш. шк., Москва, 1968. С. 236
42. W.F.Faragher, J.C.Morrell, S.Comay. *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 527 (1928)
43. М.Благодаров. *Азерб. нефт. хоз-во*, 82 (1929)
44. N.R.Terner, H.A.Taylor. *J. Chem. Phys.*, **1**, 77 (1933)
45. G.Martin, N.Barroeta. *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 669 (1980)
46. W.M.Malisoff, E.M.Marks. *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1114 (1931)
47. H.Bock, S.Mohrmand. *Angew. Chem.*, **89**, 105 (1977)
48. Р.Д.Оболенцев, Ю.Е.Никитин. В кн. *Химия и технология органических соединений серы, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 8*. Вышш. шк., Москва, 1968. С. 163
49. Е.Н.Braye, A.H.Sehon, B.deB.Darwent. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5282 (1955)
50. T.Hirabayashi, S.Mohrmand, H.Bock. *Chem. Ber.*, **115**, 483 (1982)
51. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова. *Химия гетероциклических соединений*, 997 (1976)
52. Э.Н.Сухомазова, Э.Н.Дерягина, М.А.Парфенова, Н.К.Ляпина, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2526 (1979)
53. Э.Н.Сухомазова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **16**, 405 (1980)
54. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, А.Н.Мирскова, С.Г.Середкина. *Журн. орг. химии*, **19**, 1641 (1983)
55. Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Л.П.Турчанинова, Г.Г.Ефремова, Н.А.Калинина, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероциклических соединений*, 1041 (1988)
56. М.А.Кузнецова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **15**, 1996 (1979)
57. Р.Д.Оболенцев, Ю.Е.Никитин. В кн. *Химия и технология органических соединений серы, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 7*. Вышш. шк., Москва, 1964. С. 104
58. S.Kikkava, M.Nomura, Y.Sugihara. *Chem. Lett.*, 1177 (1975)
59. Н.А.Кудрявцева, А.А.Фуфаев, Н.И.Лурова, С.Б.Борщевский, Р.И.Чеснокова. *Завод. лаб.*, **43**, 986 (1977)
60. Е.Н.Catsiff, M.N.Gillis, R.H.Gobran. *J. Polym. Sci.*, **9**, 1271 (1971)
61. J.P.Nachon, A.Nicco. *Eur. Polym. J.*, **7**, 1693 (1971)
62. E.R.de Waard, H.R.Reus, H.O.Huisman. *Tetrahedron Lett.*, 4315 (1973)
63. E.Campagne, J.R.Leal. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1272 (1954)
64. Р.Г.Петрова, Р.Х.Фрейдлина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2524 (1976)
65. Р.Г.Гасанов, Р.Г.Петрова, Р.Х.Фрейдлина. *Докл. АН СССР*, **227**, 874 (1976)
66. В.И.Лаба, Е.П.Грачева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 548 (1964)
67. Р.Х.Фрейдлина, А.Б.Терентьев, Р.Г.Петрова. *Докл. АН СССР*, **151**, 866 (1963)
68. Е.П.Грачев, В.И.Лаба, М.Ф.Шостаковский. *Журн. общ. химии*, **33**, 2501 (1963)
69. R.Schlecker, U.Henkel, D.Seebach. *Chem. Ber.*, **110**, 2880 (1977)
70. J.F.Harris. *J. Org. Chem.*, **32**, 2063 (1967)
71. A.Haas, K.Schlosser. *Tetrahedron Lett.*, 4631 (1976)
72. G.Chuchani, J.Vartin, D.B.Bigley. *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 649 (1978)
73. Пат. 3121110 США; *РЖХим.*, 18 Н 49П (1965)
74. M.Prochazka, P.Durdovic. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 2401 (1977)
75. G.Martin, M.Ropero, R.Avila. In *The 10th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Bangor, 1982. A024
76. H.G.Giles, R.A.Marty, P.de Mayo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 409 (1974)
77. H.Bock, T.Hirabayashi, S.Mohrmand. *Chem. Ber.*, **115**, 492 (1982)
78. H.Bock, S.Mohrmand, T.Hirabayashi, A.Semkow. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 312 (1982)
79. H.G.Giles, G.Wynne, A.R.Marty, P.de Mayo. *Can. J. Chem.*, **54**, 537 (1976)
80. C.Müller, W.Schäfer, A.Schweig, N.Thon, H.Vermeer. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5440 (1976)
81. E.Nagashima, K.Suzuki, M.Sekiya. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2587 (1981)
82. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, С.В.Амосова, М.А.Кузнецова, В.В.Крючков, Б.А.Трофимов. *Химия гетероциклических соединений*, 1579 (1975)
83. В.И.Перевалова, О.Б.Банникова, В.В.Кейко, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероциклических соединений*, 263 (1979)
84. Л.А.Остроухова, Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, Г.К.Мусорин, С.В.Амосова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **27**, 354 (1991)
85. W.Ando, T.Oikawa, K.Kishi, T.Saiki, T.Migita. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 704 (1975)
86. B.M.Trost, W.C.Vladuchick, A.J.Bridges. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3548 (1980)
87. H.Bock, W.Ried, U.Stein. *Chem. Ber.*, **114**, 673 (1981)
88. K.Hartke, G.Götz. *Chem. Ber.*, **107**, 566 (1974)
89. L.Dalgaard, H.Kolind-Andersen, S.-O.Lawesson. *Tetrahedron*, **29**, 2077 (1973)
90. L.Dalgaard, L.Lensen, S.-O.Lawesson. *Tetrahedron*, **30**, 93 (1974)
91. L.Lensen, L.Dalgaard, S.-O.Lawesson. *Tetrahedron*, **30**, 2413 (1974)
92. P.J.W.Schuijl, L.Brandsma. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **88**, 1201 (1969)
93. P.J.W.Schuijl, H.J.T.Bos, L.Brandsma. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **88**, 597 (1969)
94. R.Mayer, H.Kröber. *Z. Chem.*, **15**, 91 (1975)
95. E.Fromm, O.Achert. *Berichte*, **36**, 534 (1903)
96. M.H.Back, A.H.Senon. *Can. J. Chem.*, **38**, 1076 (1960)
97. A.J.Cobussi, S.W.Benson. *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 295 (1977)
98. A.E.Abdel-Rahman, A.A.Abdel-Wahab. *Ind. J. Chem.*, **B18**, 402 (1979)
99. F.A.Davis, T.W.Panunto, S.B.Awad, R.L.Billmers, T.G.Squires. *J. Org. Chem.*, **49**, 1228 (1984)
100. P.B.Shevlin, J.L.Greene Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8447 (1972)
101. D.Seebach, A.K.Beck. *Chem. Ber.*, **105**, 3892 (1972)
102. D.Seebach, H.B.Stegmann, A.K.Beck. *Angew. Chem.*, **83**, 534 (1971)
103. D.Seebach, H.B.Stegmann, K.Scheffler, A.K.Beck, K.-H.Geiss. *Chem. Ber.*, **105**, 3905 (1972)
104. D.Seebach, A.K.Beck, H.B.Stegmann. *Tetrahedron Lett.*, 1933 (1970)
105. H.Kwart, J.L.Schwartz. *J. Org. Chem.*, **39**, 1575 (1974)
106. А.В.Анисимов, В.С.Бабайцев, Е.А.Викторова. *Журн. орг. химии*, **17**, 1316 (1981)
107. А.В.Анисимов, В.С.Бабайцев, С.Я.Гробовенко, Т.А.Данилова, Е.А.Викторова. *Химия гетероциклических соединений*, 615 (1981)
108. A.P.Kozikowski, E.Hui, J.P.Springer. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2059 (1982)
109. Н.В.Руссавская, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Л.П.Турчанинова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **27**, 359 (1991)
110. H.Acigeki. *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Soc.*, **78**, 1171; 1795 (1957)
111. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, А.Н.Мирскова, С.Г.Середкина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1188 (1983)
112. M.G.Voronkov, E.N.Deryagina. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, 123 (1979)
113. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.К.Паперная, Э.Н.Сухомазова, Н.А.Корчевин, Г.Г.Ефремова. *Химия гетероциклических соединений*, 1614 (1986)
114. R.Mayer, H.-J.Frey. *Angew. Chem.*, **76**, 861 (1964)
115. B.Solouki, P.Rosmus, H.Bock. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6054 (1976)
116. G.H.Wiegand, W.E.McEwen. *Tetrahedron Lett.*, 2639 (1965)
117. А.В.Фокин, А.Ф.Коломиец. *Химия тиранов*. Наука, Москва, 1978
118. E.M.Lown, H.S.Sandhu, H.E.Gunning, O.P.Strausz. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7164 (1968)
119. S.Braslavsky, J.Heickler. *Chem. Rev.*, **77**, 473 (1977)

120. Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, О.Б.Банникова, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2103 (1979)
121. C.G.More, M.Porter. *J. Chem. Soc.*, 2062 (1958)
122. M.Mousseron, M.Bousquett, O.Marret. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 84 (1948)
123. C.O.Guss, D.L.Chamberlain. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 342 (1952)
124. C.C.J.Culvenor, W.Devis, N.S.Heath. *J. Chem. Soc.*, 278 (1949)
125. H.Staudinger, J.Siegwart. *Helv. Chim. Acta.*, **3**, 833 (1920)
126. A.Schönberg. *Berichte*, **58**, 1793 (1925)
127. D.Seyferth, W.Tronich, K.S.Marmor, W.E.Smith. *J. Org. Chem.*, **37**, 1537 (1972)
128. H.Staudinger, J.Siegwart. *Helv. Chim. Acta.*, **3**, 840 (1920)
129. A.Schönberg, L.V.Varhga. *Liebigs Ann. Chem.*, **483**, 176 (1930)
130. W.R.Brasen, H.N.Cripps, C.G.Bottomley, M.W.Farlow, C.G.Krespan. *J. Org. Chem.*, **30**, 4188 (1965)
131. J.C.Pommelet, J.Chuchc. *J. Chem. Res. (S)*, 56 (1979)
132. K.P.C.Vollhardt, R.C.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7538 (1973)
133. A.Jones, F.P.Lossing. *J. Phys. Chem.*, **71**, 4111 (1967)
134. D.R.Dice, R.P.Steer. *Can. J. Chem.*, **53**, 1744 (1975)
135. D.C.Dittmer, P.L.-F.Chang, F.A.Davis, M.Iwanami, I.K.Stamos, K.Takanashi. *J. Org. Chem.*, **37**, 1111 (1972)
136. Ф.Г.Халиль, Н.В.Имнадзе, Т.А.Данилова, А.Ф.Платэ. *Нефтехимия*, **6**, 472 (1966)
137. C.A.Wellington, T.L.James, A.C.Thomas. *J. Chem. Soc. A.*, 2897 (1969)
138. R.Schulz, A.Schweig. *Tetrahedron Lett.*, 343 (1980)
139. C.Wentrup, G.Gross. *Angew. Chem.*, **95**, 552 (1983)
140. H.Wynberg, A.Bantjes. *J. Org. Chem.*, **24**, 1421 (1959)
141. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, О.И.Рандин, В.В.Кейко, И.Д.Калихман. *Химия гетероциклических соединений*, 1186 (1976)
142. C.D.Hurd, A.R.Macon, J.I.Simon, R.V.Levetan. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4509 (1962)
143. Л.Г.Шагун, Э.Н.Дерягина, В.П.Фешин, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **15**, 661 (1979)
144. B.I.Rosen, W.P.Weber. *Tetrahedron Lett.*, 151 (1977)
145. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова, Л.Н.Шамшин. *Газофазные высокотемпературные методы синтеза кремнийорганических мономеров*. ГНИИХТЭОС, Москва, 1978. С. 83
146. M.G.Reinecke, J.G.Newsom, L.-J.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2760 (1981)
147. K.Praefcke, C.Weichsel. *Liebigs Ann. Chem.*, 1604 (1980)
148. P.Beslin, D.Lagain, J.Vialle. *Tetrahedron*, **37**, 3839 (1981)
149. A.Schönberg, A.Mustafa. *J. Chem. Soc.*, 305 (1944)
150. W.Bieber, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **111**, 1653 (1978)
151. N.H.Hanh, J.Nishino, M.Yamada, O.Horie, A.Amano. *J. Org. Chem.*, **44**, 3321 (1979)
152. O.Horie, J.Nishino, A.Amano. *J. Org. Chem.*, **43**, 2800 (1978)
153. M.S.Raasch. *J. Org. Chem.*, **45**, 2151 (1980)
154. J.Atiken, T.Heeps, W.Steedman. *Fuel*, **47**, 353 (1968)
155. K.Dickore, R.Wegler. *Angew. Chem.*, **78**, 1023 (1966)
156. M.S.Raasch. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 577 (1966)
157. M.S.Raasch. *J. Org. Chem.*, **35**, 3470 (1970)
158. R.Schulz, A.Schweig. *Angew. Chem.*, **92**, 752 (1980)
159. M.Mohammadi, H.Modares. *Microchem. J.*, **24**, 8 (1979)
160. D.M.Lemal, R.A.Lovald, R.W.Harrington. *Tetrahedron Lett.*, 2779 (1965)
161. E.Fanghänel, H.Poloschner. *J. Prakt. Chem.*, **323**, 1 (1981)
162. W.Kusters, P.de Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3502 (1974)
163. H.E.Simmons, R.D.Vest, D.S.Bломstrom, J.R.Roland, T.L.Cairns. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4746 (1962)
164. C.G.Krespan. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3434 (1961)
165. W.E.Parham, V.J.Traynelis. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 68 (1955)
166. M.E.Jacox, D.E.Mulligan. *J. Mol. Spectrosc.*, **58**, 142 (1975)
167. H.W.Kroto, B.M.Landsberg, R.J.Suffolk, A.Vodden. *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 265 (1974)
168. Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова, О.Б.Банникова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **14**, 2012 (1978)
169. K.Georgiou, H.W.Kroto, B.M.Landsberg. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 739 (1974)
170. E.Baumann, E.Fromm. *Berichte*, **28**, 890 (1895)
171. A.W.Chapman. *J. Chem. Soc.*, 1894 (1928)
172. E.Baumann, E.Fromm. *Berichte*, **28**, 895 (1895)
173. H.E.O'Neal, S.W.Benson. *Free Radicals*, **2**, 338 (1973)
174. T.Nakabayashi, J.Tsurugi. *J. Org. Chem.*, **28**, 813 (1963)
175. Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Е.П.Леванова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **29**, 2315 (1993)
176. D.R.Johnson, F.X.Powell. *Science*, **169**, 679 (1970)
177. J.A.R.Coope, W.A.Bryce. *Can. J. Chem.*, **32**, 768 (1954)
178. H.W.Kroto, R.J.Suffolk. *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 545 (1972)
179. D.R.Johnson, F.X.Powell, W.H.Kirchhoff. *J. Mol. Spectrosc.*, **39**, 136 (1971)
180. J.M.C.Johns, W.B.Olson. *J. Mol. Spectrosc.*, **39**, 479 (1971)
181. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Химия гетероциклических соединений*, 565 (1981)
182. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Журн. орг. химии*, **18**, 1736 (1982)
183. G.Martin, N.Barroeta. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1421 (1976)
184. R.C.Moreau. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 969 (1955)
185. G.Maier, H.P.Reisenauer, B.Rohde, K.Dehnike. *Chem. Ber.*, **116**, 732 (1983)
186. R.D.Costa, J.Tanaka, D.E.Wood. *J. Phys. Chem.*, **80**, 213 (1976)
187. H.Boelens, L.Brandsma. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **91**, 141 (1972)
188. F.C.V.Larsson, L.Brandsma, S.-O.Lawesson. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **93**, 258 (1974)
189. A.Schönberg, A.Mustafa, W.Askar. *Science*, **109**, 522, 889 (1949)
190. P.J.Zandstra, J.D.Michaelsen. *J. Chem. Phys.*, **39**, 933 (1963)
191. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.К.Паперная. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2155 (1982)
192. T.Miyashita, M.Matsuda, M.Iino. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3230 (1975)
193. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.К.Паперная. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2783 (1985)
194. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.Г.Шагун, В.И.Глухих, В.Ю.Витковский. *Журн. орг. химии*, **17**, 2299 (1981)
195. Л.К.Паперная, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **26**, 147 (1990)
196. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.А.Остроухова, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, А.Р.Жниkin, Л.П.Турчанинова. *Журн. орг. химии*, **25**, 2588 (1989)
197. Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Е.П.Леванова. *Нефтехимия*, **35**, 472 (1995)
198. Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Е.П.Леванова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2800 (1996)
199. Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Е.П.Леванова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **31**, 925 (1995)
200. Л.А.Остроухова, Л.П.Турчанинова, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероциклических соединений*, 999 (1988)
201. Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин. *Журн. общ. химии*, **66**, 2059 (1996)

## THERMAL TRANSFORMATIONS OF ORGANIC COMPOUNDS OF DIVALENT SULFUR

**M.G.Voronkov E.N.Deryagina**

*Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)239–6046*

Published data on thermal destruction of main classes of divalent sulfur organic compounds and on thermal synthesis involving these compounds are summarised.

Bibliography — 201 references.

*Received 12th October 1999*