

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 бурые 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 бурых 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 тиольных радикалов и возможностей их использования в процессах высокотемпературного синтеза.

4. Генерирование с помощью техники импульсного пиролиза лабильных серосодержащих интермедиатов, таких как тиоформальдегид, этилентиол, тиокетены, сульфид, 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^{1,2} на эту тему.

II. Тиолы

1. Алкантиолы

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

М.Г.Воронков. Академик, советник РАН.

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

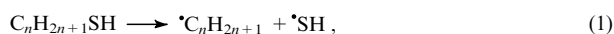
Э.Н.Дерягина. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией химии серы ИРИХ СО РАН. Телефон: (395)251–1434, e-mail: vlad@irioch.irk.ru

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

Дата поступления 12 октября 1999 г.

водород ингибируют этот процесс. Высшие гомологи алкан-тиолов несколько менее стабильны, чем низшие. *n*-Алкан-тиолы более устойчивы, чем их изомеры, имеющие разветвленное строение,⁶ особенно при более высоких температурах (475°C).

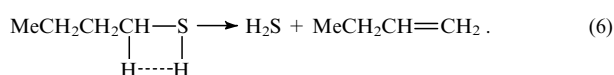
Продуктами пиролиза метантиола являются сероводород, водород и метан.⁵ В продуктах термоллиза других алкантиолов обнаружены диакилсульфиды, тиофен, сероуглерод и свободная сера.⁴ Распад катализируется сульфидами металлов⁷ и ингибируется циклогексеном; при этом величина отношения поверхности к объему реактора практически не влияет на скорость реакции.⁸ Предложен свободнорадикальный цепной механизм термоллиза алкантиолов^{6,9}



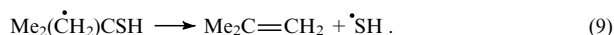
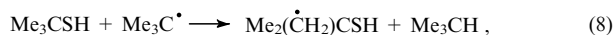
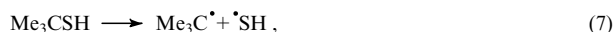
Основной процесс сопровождается параллельными реакциями:



Термическое разложение *n*- и *втор*-бутантиола в проточной системе протекает по молекулярному механизму за счет синхронного отрыва атома водорода от α -атома углерода через циклическое переходное состояние¹⁰



1,1-Димилэтанттиол в этих же условиях разлагается по свободнорадикальному механизму⁹



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

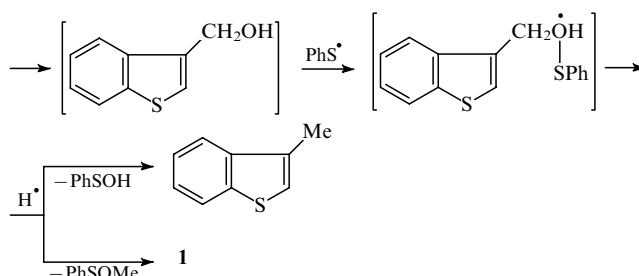
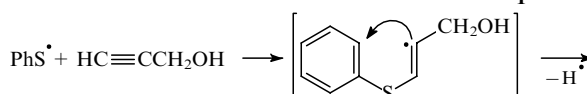
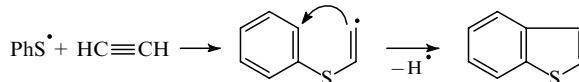
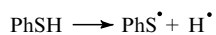
Большинство имеющихся данных свидетельствует о свободнорадикальном механизме распада алкантиолов, первичным актом которого является разрыв связи C–S с отрывом радикала $\cdot\text{SH}$. Энергия активации этой реакции считается равной энергии диссоциации связей C–S. За счет генерирования тиольных радикалов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

2. Арентиолы

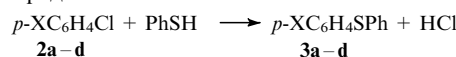
Тиофенол начинает разлагаться уже выше 200°C.¹⁵ При 530–600°C тиофенол, его производные и тионафтол превращаются в соответствующие диарилсульфиды.¹⁶ Эту реакцию катализируют сульфид меди, сульфид кадмия и активиро-

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

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

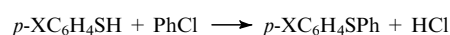


Газофазная реакция тиофенола с хлорбензолом и его пара-замещенными производными **2a–d** при 500–600°C приводит к симметричному **3a** и несимметричным диарилсульфидам **3b–d**.^{22,23}



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

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

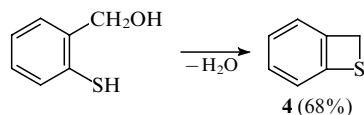


Получены аррениусовские выражения константы скорости реакции.^{23,24}

X	$k, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
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-дихлорэтаном (смесь *E*- и *Z*-изомеров (3:1)) с образованием фенил(β-хлорвинил)сульфида (смесь *E*- и *Z*-изомеров (1:1), выход 84%).²⁵ В жидкой фазе при 140–160°C реакция тиофенола с β-бромстиролом приводит к фенил(β-стирил)сульфиду.²⁶ При 125–215°C тиофенол эффективно взаимодействует с 2- и 4-бромфенолом, 1-бром-2-нафтолом, 1-бромнафталином и 2-бромантраценом с образованием соответствующих фениларилсульфидов.²⁷

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



При совместном нагревании тиокрезола и дитолилдисульфида с меченной изотопом ^{35}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 $\text{S}-\text{S}$.²⁹

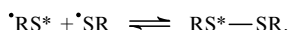
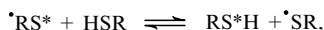
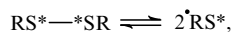
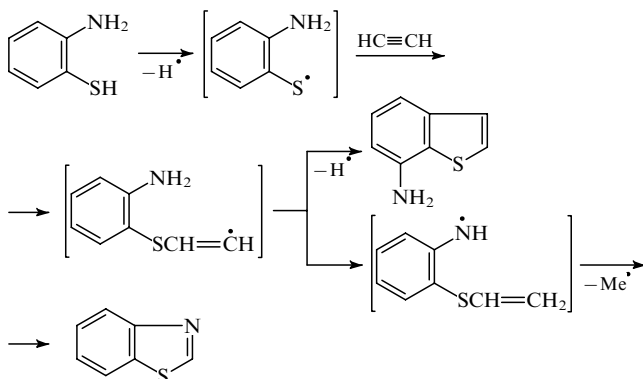
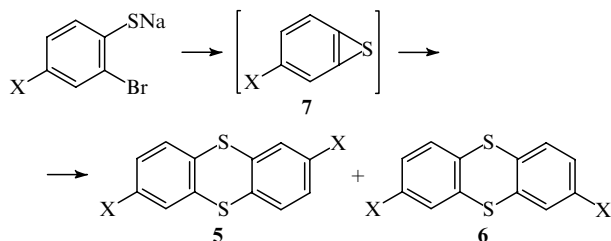


Схема 1

Основными продуктами газовой реакции 2-аминотиофенола с ацетиленом при $450-600^\circ\text{C}$ являются 7-аминобензо[*b*]тиофен и бензотиазол. Их максимальный выход достигается при 600°C (39 и 41% соответственно).³⁰

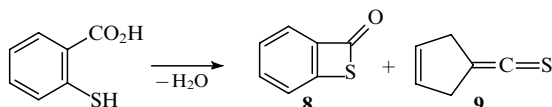


При пиролизе 2-бромтиофенолята натрия или его производных образуется тиантрен или смесь соответствующих изомерных тиантронов **5** и **6** в соотношении 1:1, что свидетельствует о промежуточном генерировании короткоживущего тиирена **7**.^{31, 32}

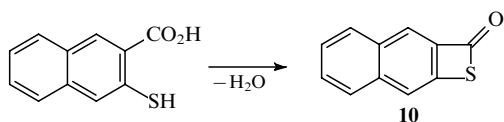


$\text{X} = \text{H}, \text{Me}.$

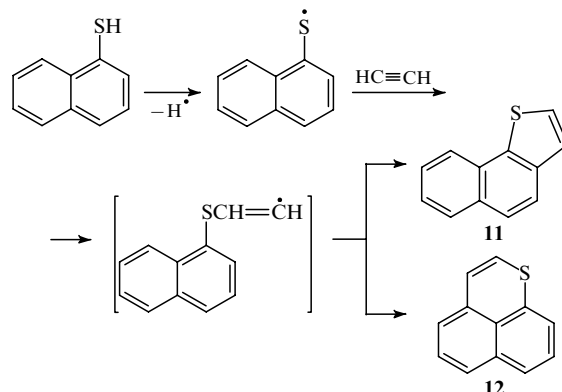
Импульсный вакуумный пиролиз при 610°C тиосалициловой кислоты приводит к бензотиет-2-ону (**8**) и 1,4-дигидрофульвентиону (**9**).³³



Аналогичным образом при импульсном вакуумном пиролизе (840°C) 3-меркапто-2-нафтойная кислота превращается в нафто[2,3-*b*]тиет-2-он (**10**).³⁴

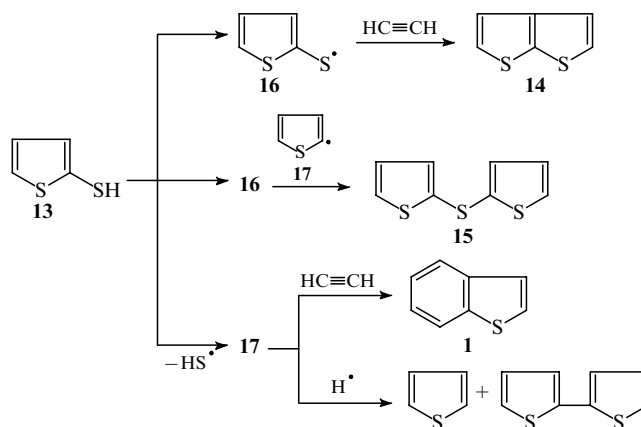


1-Тионафтол реагирует с ацетиленом при $410-700^\circ\text{C}$ с образованием нафто[1,2-*b*]тиофена (**11**) и 1-тиафеналена (**12**) (выход может достигать 47 и 60% соответственно).³⁵

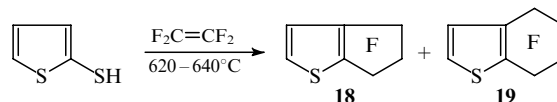


3. Гетарентиолы

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



Основным продуктом сопирилиза 2-тиофентиола с тетрафторэтиленом при $620-640^\circ\text{C}$ является 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[*b*]тиофен (**18**); наряду с ним образуется 4,4,5,5,6,6,7,7-октафторциклогекса[*b*]тиофен (**19**).³⁷



Реакция осуществляется за счет замещения тиольной группы в 2-тиофентиоле дифторкарбеном, образовавшимся из тетрафторэтилена, и последующего присоединения к тетрафторэтилену получившегося C-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.³⁸

III. Сульфиды

Термическое разложение диорганисульфидов осуществляется обычно с разрывом связи $\text{C}-\text{S}$. Прочность этой связи различается для разных типов соединений. В

диалкилсульфидах σ -связи C—S могут быть образованы либо лишь за счет $3p$ -орбиталей,³⁹ либо с участием гибридных sp - и spd -орбиталей.^{40, 41} Атом серы в сульфидах может проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства при наличии в α -положении к нему электроноакцепторных заместителей. В их отсутствие электроноакцепторные свойства атома серы проявляются слабо, так как в основном состоянии $3d$ -орбитали диффузные, 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 π -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.⁴² Было установлено, что при 500°C диэтилсульфид разлагается с образованием значительного количества сероводорода, 38 вес.% газообразных углеводородов и 10 вес.% этиантиола.^{42, 43} Диизопентилсульфид намного стабильнее. В продуктах пиролиза при 500°C содержится в основном непрореагировавший сульфид, 3-метилбутан-1-тиол и производные тиафена. 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 термолиз ускоряется в присутствии бензола и замедляется в присутствии *n*-гептана. В вакууме дибутилсульфид разлагается при 380–410°C с образованием этилена и полисульфидов.⁴⁴ Продуктами пиролиза ди(*трем*-бутил)сульфида в статической системе при 25–250 мм рт. ст. и 360–413°C являются изобутилен, сероводород, изобутан, 1,1-диметилэтиантиол 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 дополнительно образуется небольшое количество этана, этилена, пропана, пропилена и бутена.⁴⁵ В работе⁴⁶ определена термическая стабильность большинства диалкилсульфидов как в чистом виде, так и в растворе сураханского керосина (фракция с т. кип. 180–200°C).⁴⁶

Диалкилсульфиды в газовой фазе при 400–800°C разлагаются на сероводород и соответствующие алкены по свободнорадикальному механизму через промежуточное образование алкантиолов (схема 2)^{42, 47–49}

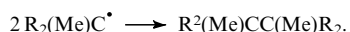
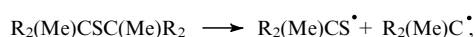
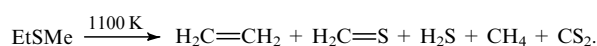
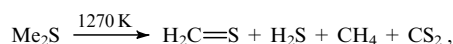


Схема 2

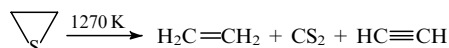
При пиролизе алкантиолов в вакууме (0.1 мм рт. ст.) выход сероводорода количественный. Несимметричные диалкилсульфиды, а также диалкилсульфиды с разветвленными алкильными цепями термически менее стабильны, чем симметричные ди(*n*-алкил)сульфиды.

При импульсном пиролизе в вакууме диалкилсульфиды, имеющие метильные группы в β -положении, при температурах около 1000 К превращаются в соответствующие олефины и сероводород

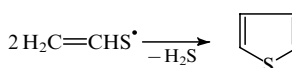
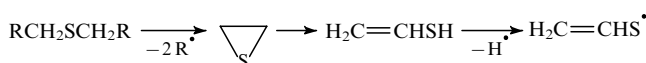


Все производные с α -метильной группой и тиран термически более стабильны и распадаются при более высоких температурах.⁵⁰

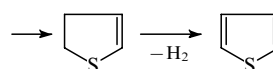
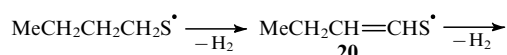
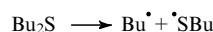
Наиболее стабилен тиран, несмотря на напряженность его молекулы. При 1270 К он образует этилен, ацетилен и сероуглерод.⁵⁰



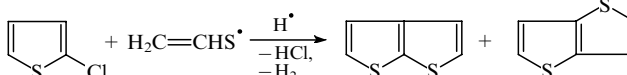
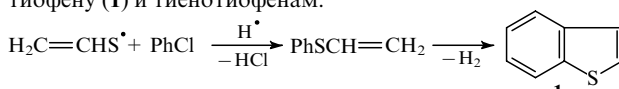
Новое направление термораспада ди(*n*-алкил)сульфидов, обнаруженное позднее,^{51, 52} приводит к этилтиолу, из которого далее формируется молекула тиафена. Генерирование этилтиола из диметилсульфида и из других диалкилсульфидов осуществляется скорее всего по единой схеме, включающей первоначальное образование молекулы тирана и его последующую изомеризацию в этилтиол.



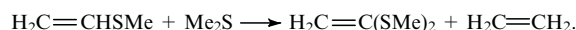
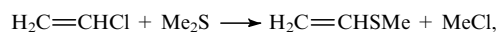
Из дибутилсульфида тиафен образуется преимущественно путем внутримолекулярной циклизации бутенилтильного радикала **20**.



Газофазная реакция диалкилсульфидов с хлорбензолом или 2-хлортиофеном приводит соответственно к бензо[*b*]тиофену (**1**) и тиафенофурам.^{52–55}



Взаимодействие диметилсульфида с хлористым винилом в газовой фазе при 430–450°C сопровождается образованием 1,1-бис(метилтио)этана с выходом 30%⁵⁶



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.^{48, 57}

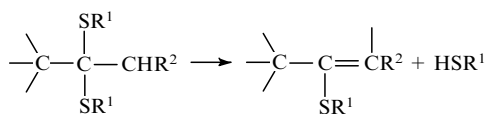
Разложение алифатических сульфидов при 300–400°C в расплавах эвтектик $ZnCl_2-HCl$, $ZnCl_2-LiCl$, $ZnCl_2-SnCl_2$, $SnCl_2-KCl$, $ZnCl_2-KCl-NaCl$, $CuCl-KCl-NaCl$ приводит к смеси алканов и алкенов C_2-C_4 , а также водорода. В качестве промежуточных продуктов образуются комплексы типа $(Pr_2S)_3(ZnCl_2)_2$. В эвтектиках, содержащих цинк, разложение сульфидов происходит быстрее; преимущественно образуется олефин, строение которого соответствует алкильной цепи исходного сульфида. Сера выделяется в виде ZnS , растворенного в расплаве.⁵⁸

Термическое разложение бензилметилсульфида и замещенных 1,2-бис(бензильтио)этанов осуществляется в соответствии со схемой 2.^{5, 59}

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

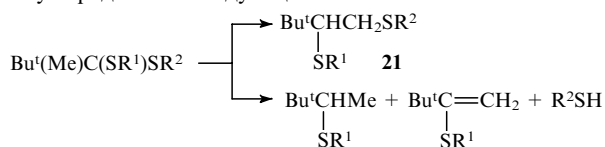
Термолиз бис(2-этоксиэтил)сульфида, 1,1-бис(этилтио)этана и 1,3-бис(пропильтио)пропана осуществляется в соответствии с реакциями (1)–(4) за счет первоначального разрыва связей C—S.⁶¹ Рассчитана энергия диссоциации связей C—S в этих соединениях.⁶¹

Нагревание диалкилдитиоацеталей до 130°C сопровождается элиминированием молекулы тиола и образованием соответствующего винилсульфида.^{62–64}

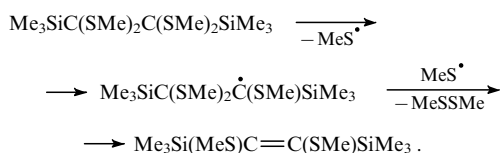
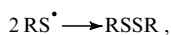
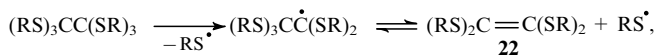


R¹ = Alk, Ar; R² = Alk.

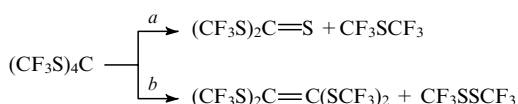
Основной процесс сопровождается частичной 1,2-перегруппировкой тиольной группы и образованием насыщенного сульфида **21** по следующей схеме.^{65–68}



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



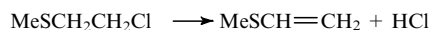
Вакуумный пиролиз тетракис(трифторметилтио)метана при 400°C (1–1.5 мм рт. ст.) приводит в основном к бис(трифторметил)третиокарбонату наряду с небольшими количествами бис(трифторметил)сульфида, -дисульфида и тетракис(трифторметилтио)этилена. Последний в качестве основного продукта образуется при пиролизе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



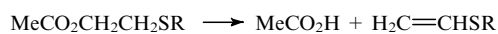
a) 400°C, 1 мм рт. ст.; b) 400°C, 760 мм рт. ст.

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

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

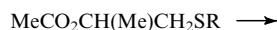


При 460–465°C 2-алкилтиоэтилацетаты элиминируют уксусную кислоту с образованием соответствующих алкилвинилсульфидов.⁷³



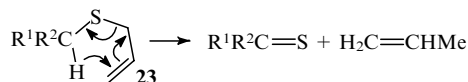
R = Me, Buⁿ, Buⁱ, Bn.

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.⁷⁴



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.⁷⁵

В условиях импульсного пиролиза при 600–650°C аллилсульфиды **23** отщепляют пропен и превращаются в соответствующие тиокарбонильные соединения.^{76, 77}

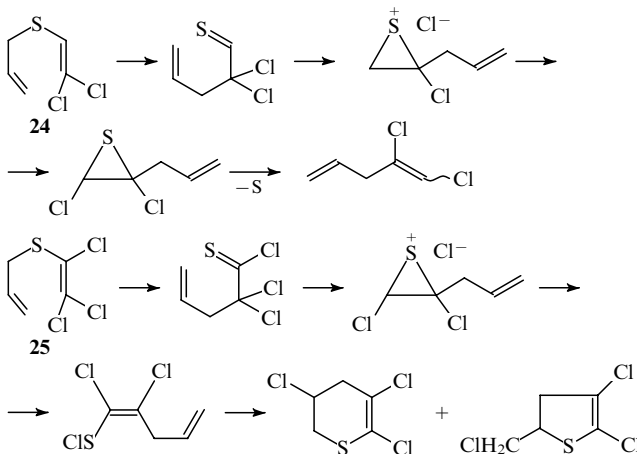


В продуктах пиролиза диаллил- и аллилбензилсульфида идентифицированы тиоакролеин и тиобензальдегид.^{76, 78} 1,3-Бис(аллилтио)пропан при 520°C разлагается с образованием лабильного соединения, которое быстро превращается в полимер, состоящий из звеньев —S(CH₂)₃S— (см.⁷⁹). *cis*-Ротамер метилвинилсульфида при нагревании до 200–600°C на 20% изомеризуется в *gauche*-ротамер.⁸⁰

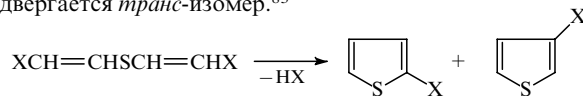
2. Винил- и этинилсульфиды

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

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-пентадиену, а во втором — к 2,3-дихлор-5-хлорметил-4,5-дигидротиофену и 3,5,6-трихлор-3,4-дигидро-2H-тиопирану. Механизм реакций включает [3,3]-сигматропную перегруппировку и внутримолекулярное образование тиранового цикла.⁸¹

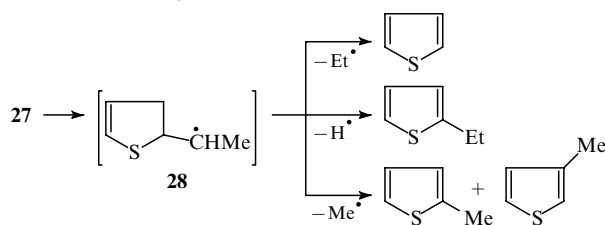
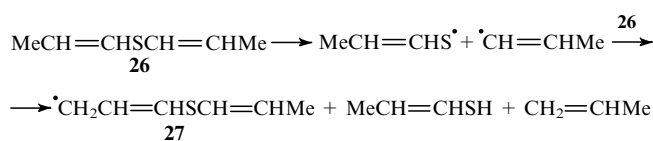


Газофазный пиролиз дивинилсульфида при 450–560°C приводит к тиофену (выход 40%).⁸² Бис(2-хлорвинил)сульфид при 440–460°C превращается в 2- и 3-хлортиофен; при этом гетероциклизации преимущественно подвергается *транс*-изомер.⁸³

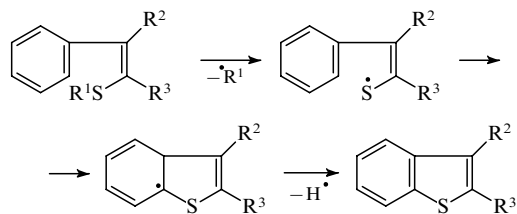


X = H, Cl.

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**.⁸⁴

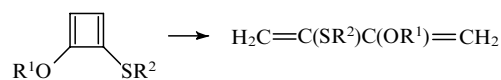


При пиролизе (580°C) в атмосфере азота алкил(β-стирил)сульфиды внутримолекулярно гетероциклизуются в соответствующие производные бензо[*b*]тиофена (выход 50–70%).⁸⁵



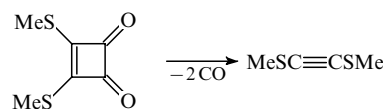
R¹, R², R³ = Alk, Ph.

2-Алкокси(ацилокси)-3-алкил(арил)тиоциклобутadiены при нагревании до 350°C превращаются в соответствующие диены за счет расщепления связи C(1)–C(4) в цикле.⁸⁶

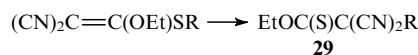


R¹, R² = Me, Ph, CO₂Me, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, COMe.

Пиролиз 3,4-бис(метилтио)циклобутен-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.⁸⁷

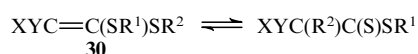


Аллил- и пропаргил(1,1-дициан-2-этоксивинил)сульфиды при перегонке претерпевают перегруппировку Кляйзена, превращаясь в *O*-этиловые эфиры соответствующих тиокарбоновых кислот **29**.⁸⁸



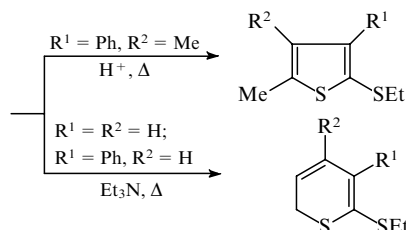
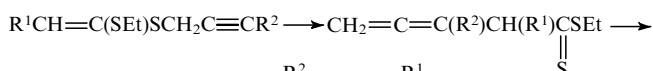
R = CH₂CH=CH₂, CH₂C≡CH.

Аллилтиоацетали кетенов **30** при нагревании превращаются в α-аллиловые эфиры дитиокарбоновых кислот.^{89–91}

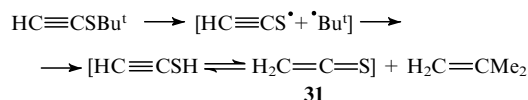


X, Y = CO₂Me, CO₂Et, CN, Ac, Bz и др; R¹ = All, Alk; R² = All.

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



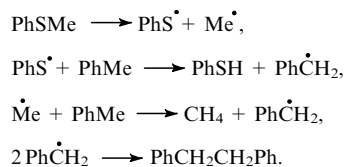
В результате вакуумного пиролиза *трет*-бутилэтилтилсульфида при 500°C образуется тиокетен (**31**), который более стабилен, чем его таутомеры — тиирен и этилтилтиол.⁹⁴



При нагревании до 250°C дибензилсульфид превращается в стилибен с выделением сероводорода, который далее частично восстанавливает стилибен в толуол. При этом выделяется сера, взаимодействующая со стилибеном с образованием тетрафенилтиофена.⁹⁵

3. Арил- и гетарилсульфиды

Пиролиз смеси паров метилфенилсульфида и толуола при 600°C приводит к метану, тиофенолу и дибензилу. Подтвержден мономолекулярный механизм этой свободнорадикальной реакции.⁹⁶

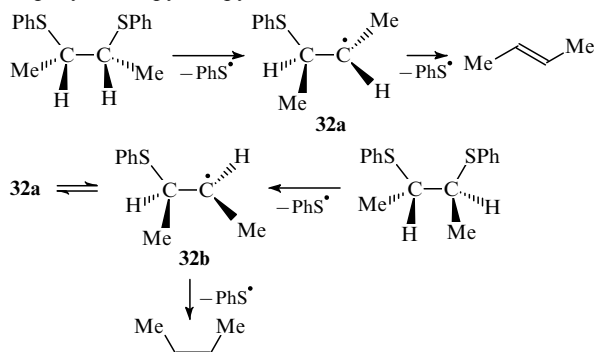


Изучена⁹⁷ кинетика термического разложения метилфенил- и метилбензилсульфидов при низком давлении и определены энергии диссоциации связей PhS–Me и PhCH₂–SMe (67.5 и 59.4 ккал·моль^{–1} соответственно). Энтальпии образования радикалов MeS[•] и PhS[•] составляют 34.2 и 56.8 ккал·моль^{–1} соответственно.⁹⁷

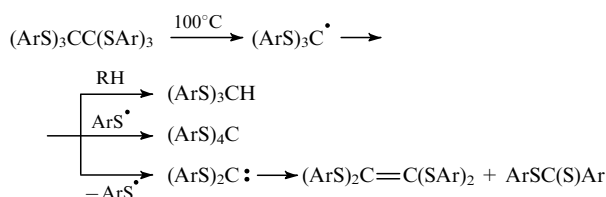
Нагревание бензилфенилсульфида до 250–270°C приводит к смеси жидких и газообразных продуктов — толуолу, 1,2-дифенилэтану, бифенилу, дифенилметану, стилибену, тиофенолу, тетрафенилтиофену, бензальдегиду, сероводороду и диоксиду углерода. Выход тиофенола достигает 31%.⁹⁸

При импульсном пиролизе бензилфенилсульфида в вакууме (800°C) образуются 1,2-дифенилэтан и дифенилдисульфид, являющиеся продуктами рекомбинации бензильных и фенильных радикалов соответственно.⁹⁹

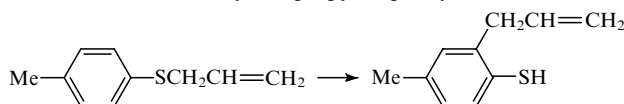
1,2-Бис(фенилтио)этан и его производные при 350°C разлагаются с образованием тиофенола, дифенилдисульфида и соответствующего алкена. Реакция протекает стереоспецифично как *транс*-элиминирование. Радикалы **32a** и **32b** быстрее превращаются в соответствующие бутены, чем изомеризируются друг в друга.¹⁰⁰



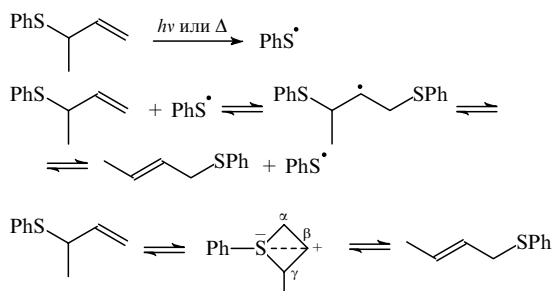
Термическая деструкция гексакис(фенилтио)этана начинается при 100°C за счет генерирования трис(фенилтио)метильного радикала, который был идентифицирован методом ЭПР.^{101–104} Основное влияние на расщепление связи C–S в гексакис(арилтио)этанах оказывают стерические факторы (отталкивание связанных с атомами серы арильных групп). Диспропорционирование радикала (ArS)₃C[•] приводит к основным продуктам реакции.¹⁰¹



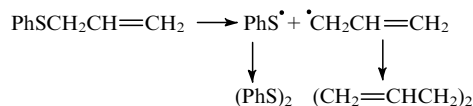
Арилаллилсульфиды при нагревании до 200°C претерпевают тиоклайзеновскую перегруппировку.¹⁰⁵



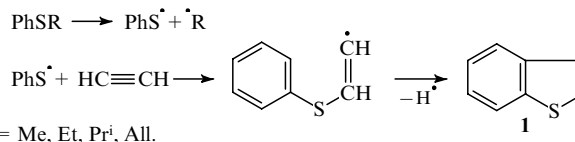
Аналогично ведут себя при нагревании аллил(2-бензофурил)- и аллил(2-бензотиенил)сульфиды. В последнем случае перегруппированный продукт подвергается гетероциклизации.^{106, 107} Тиоклайзеновской перегруппировке аллиларилсульфидов обычно предшествует тиоаллильная. В работе¹⁰⁸ рассмотрены механизмы перегруппировки (радикальный или через четырехчленный переходное состояние).



При импульсном вакуумном пиролизе в аллилфенилсульфиде разрывается связь C–SPh, а образовавшиеся фенильный и аллильный радикалы далее димеризуются.⁵⁰



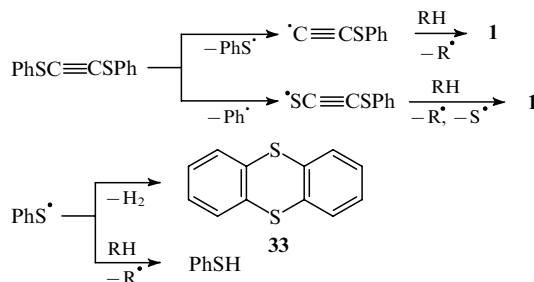
Газофазная реакция алкилфенил- и аллилфенилсульфидов с ацетиленом при 480–600°C проходит селективно с образованием бензо[*b*]тиофена (**1**) путем присоединения фенильных радикалов к тройной связи.¹⁰⁹



R = Me, Et, Prⁱ, All.

Наибольший выход бензотиофена (**1**) достигнут при использовании аллилфенилсульфида, при этом реакция идет при более низкой температуре. Винилфенилсульфид при 600°C подвергается внутримолекулярной циклизации в бензотиофен.¹¹⁰

Пиролиз бис(фенилтио)ацетилена при 560°C приводит к дифенилсульфиду, тиофенолу, тиантрону (**33**) и бензотиофену (**1**). Реакция протекает за счет генерирования и последующих превращений фенил- и фенилтиоэтинилтильных радикалов.¹¹¹ В присутствии хлорбензола фенильные радикалы реагируют с ним с образованием дифенилсульфида.



Диарилсульфиды отличаются от других диорганисульфидов высокой прочностью связи C–S. Они обычно стабильны при 400–600°C, а при более высоких температурах подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации. Так, дифенилсульфид при 700–750°C превращается в дибензотиофен, (2-метилфенил)фенилсульфид — в тиоксантен, а (2-гидроксифенил)фенилсульфид — в 4-гидроксидибензотиофен.¹¹² Менее стабилен дитиенилсульфид. При 500–600°C он распадается с образованием тиофена, изомерных тиофентиолов, битиенилов, а также изомеризуется в 2,3-битиенилсульфид. Эти превращения обусловлены присоединением тиольных радикалов к кратным связям тиофенового кольца и сульфидному атому серы.¹¹³

4. Сульфенилгалогениды и соли сульфония

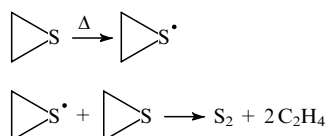
При нагревании алкансульфенилхлоридов до 100°C с низким выходом образуются алкилхлориды.¹¹⁴ Импульсный пиролиз метансульфенилхлорида при 590°C приводит к тиоформальдегиду.¹¹⁵ Бензолсульфохлорид разлагается при 100°C с образованием хлорбензола, дифенилдисульфида и хлорида серы. 4-Метил- и 4-метоксибензолсульфохлорид при 90°C превращаются в соответствующие замещенные хлорбензолы с элиминированием свободной серы.¹¹⁴

Термолиз галогенидов фенилдиарилсульфония при 250°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-диметилфенилсульфония с наибольшим выходом образуется пара 2,5-Me₂C₆H₃X и 4-MeC₆H₄SPh.¹¹⁶

5. Циклические сульфиды

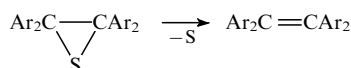
Простейший трехчленный циклический сульфид — тиран (этиленсульфид) — является трехцентровой дипольной системой атомов, находящейся в термодинамически невыгодном состоянии, но стабилизированной эффективным включением во фронтальные взаимодействия несвязывающих орбиталей гетероатома.¹¹⁷ Характерным свойством тирана 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 тирановым циклом: заместители, обладающие —Е-эффектом, и многие π-донорные системы обычно облегчают десульфирование.

Сам тиран количественно распадается в газовой фазе при 250°C на этилен и элементарную серу. Реакция является гомолитической первого порядка с энергией активации 40.2 ккал·моль⁻¹. Величина энергии активации исключает прямое отщепление атома серы или расщепление кольца, так как она ниже энтальпии этих реакций. Предложен молекулярный механизм реакции, включающий участие промежуточного возбужденного тирана.^{118, 119}



Эта схема подтверждается тем, что низкотемпературный термолиз *цис*- и *транс*-2,3-диметилтирана строго стереоспецифичен.¹¹⁸

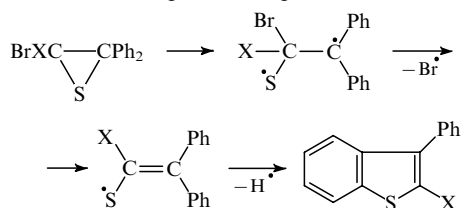
Газофазный пиролиз тирана при 500–600°C сопровождается образованием сероводорода, этилентиола, тиофена, бензотиофена и углеводородов C₁–C₄ (см.¹²⁰). Алкил-, циклоалкил-, 2-арил- и 2,3-диарилтираны элиминируют серу при перегонке или незначительном нагревании.^{121–124} Лишь тетраарилтираны распадаются при более высокой температуре (180–215°C) с образованием тетраарилэтиленов.^{125, 126}



Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄ и др.

Аналогичным образом реагирует 2,2-дифенил-3,3-дихлортиран.¹²⁷

Термические превращения 3-бром- и 3,3-дибром-2,2-дифенилтиранов сопровождаются внутримолекулярной циклизацией первоначально генерируемых тиольных радикалов без элиминирования серы.¹²⁷

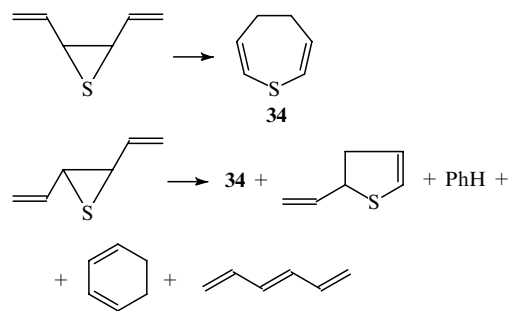


X = H, Br.

2,2-Дифенил-3-хлор-3-Х-тираны при нагревании также циклизуются в соответствующие бензотиофены.^{128, 129}

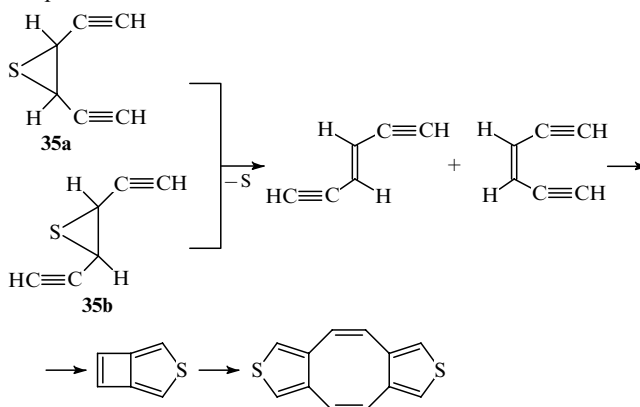
Тетрафтортиран отличается высокой термической стабильностью. Он превращается в дифтортиоформальдегид, тетрафторэтилен и ряд других продуктов лишь при 430°C (конверсия неполная).¹³⁰

Термолиз *цис*- и *транс*-дивинилтиранов (340°C) сопровождается перегруппировкой Коупа в 4,5-дигидротиран (34).¹³¹



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

Пиролиз в растворе (толуол-d₈, 100°C) *цис*- (35a) и *транс*-2,3-диэтилтиранов (35b) дает только десульфированные олефины. При пиролизе *цис*-изомера 35a в проточной системе помимо олефинов с выходом 6% получается тиеноциклобутadiен, который димеризуется при стоянии в растворе бензола.



Таким образом, основным направлением термического разложения тирана и его производных при температурах до 200–350°C является элиминирование серы. Лишь в случае бромзамещенных дифенилтиранов отмечена изомеризация кольца в винилтиольную форму. Молекула дивинилтирана также подвергается только внутримолекулярной перестройке. При нагревании тиранов 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 тиольные радикалы распадаются с образованием сероводорода, углеводородов и тиофена.¹²⁰

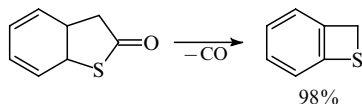
Четырехчленные серосодержащие гетероциклы довольно нестабильны. Тиетан (триметиленсульфид) разлагается при нагревании до 95°C. Его термическая деструкция в вакууме (250°C, 10 мм рт. ст.) приводит к маслообразному полимеру и небольшим количествам сероводорода, этилена, этана, пропилена и пропана.^{117, 131} Продуктом импульсного пиролиза тиетана при 1000°C является тиоформальдегид.¹³³ Показано,¹³⁴ 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-бидрадикала. Производные тиета (тиадициклобутена) полимеризуются уже при комнатной температуре. Они сравнительно стабильны лишь в растворах.¹³⁵

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.¹³⁶

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.^{119, 137}

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

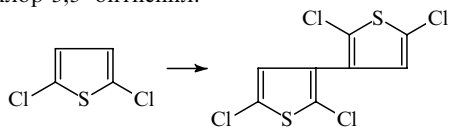


2,3-Дигидротиофен-2,3-дионы и их аналоги при импульсном пиролизе в вакууме образуют соответствующие тиеоны за счет элиминирования CO.¹³⁹

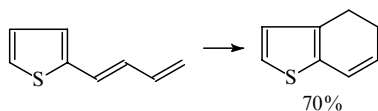
Тиофен стабилен до 800°C, а при 850°C разлагается с образованием смеси изомерных битиенилов, бензотиофена и фенилтиофена (с общим выходом 7–8%), а также газообразных продуктов.¹⁴⁰ В проточно-рециркуляционной системе выход изомерных битиенилов составляет 30%, бензотиофена — 20% и фенилтиофена — 10%. Сероводород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

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

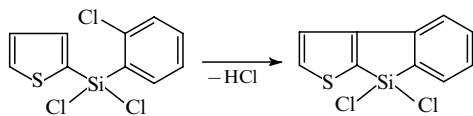
2,5-Дихлортиофен при 560–570°C конденсируется в тетрахлор-3,3'-битиенил.¹⁴³



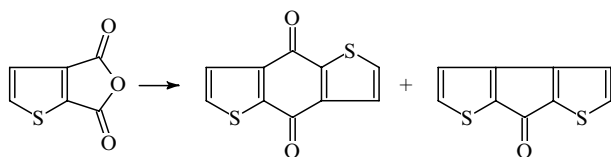
Вакуумный пиролиз 1-(2-тиенил)бута-1,3-диена при 525–575°C и 0.1–1.0 мм рт. ст. приводит к 4,5-дигидробензо[*b*]тиофену.¹⁴⁴



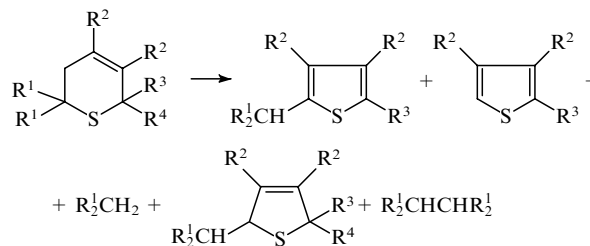
2-Хлорфенил(2-тиенил)дихлорсилан гетероциклизуется при 480–700°C.¹⁴⁵



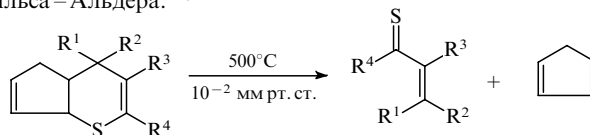
Вакуумный термолиз в проточной системе ангидрида тиофен-2,3-дикарбоновой кислоты при 500°C (1–5 мм рт. ст.) приводит к тиофеновым аналогам антрахинона и флуоренена.¹⁴⁶



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.¹⁴⁷

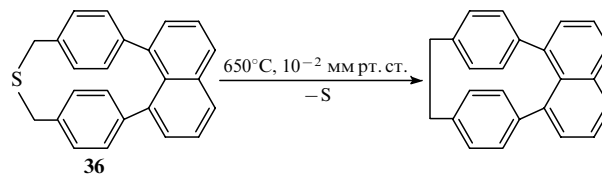


Конденсированные 2*H*-дигидротиопираны при импульсном пиролизе в вакууме распадаются по ретрореакции Дильса–Альдера.¹⁴⁸



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

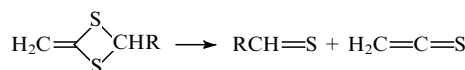
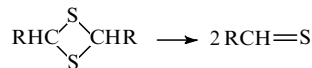
Импульсный пиролиз в вакууме полиядерного циклического сульфида **36** проходит с элиминированием атома серы и образованием углеводорода циклофанового типа.¹⁵⁰



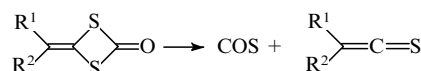
Достаточно стабильными в газовой фазе являются бензотиофен и дибензотиофен. При взаимодействии бензотиофена с атомарным водородом при 150°C гидрируется как ароматическое, так и тиофеновое кольцо. При 560°C гидрируется только тиофеновое кольцо с образованием винилфенилсульфида.^{151, 152} Октахлор-2,3-дигидробензотиофен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

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

Направление газофазного термолиза дитиациклоалканов и -алкенов зависит от природы гетероцикла. Вакуумный термолиз 1,3-дитианов⁷⁷ и -дитиетанов^{155, 156} при 300–750°C сопровождается распадом на исходные мономеры — тиаальдегиды и тиокетены.

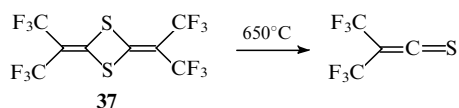


R = H, Ph.



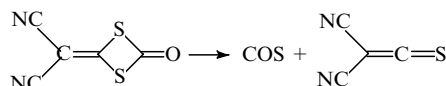
R¹ = CN; R² = CN, COMe, COOEt.

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



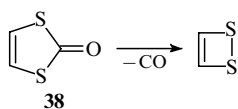
Тиокетены идентифицированы методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и выделены в виде димеров или продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Дицианотиокетен образуется при вакуумном пиролизе 2-(4-оксо-1,3-дителиан-2-илиден)малодинитрила (470°, 0.05 мм). Однако он крайне нестабилен и идентифицирован только методом ФЭС.¹⁵⁸

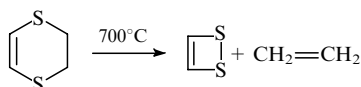


Пиролиз дитиаспирициклоалканов, содержащих пяти- и шестичленные циклы, при 600°C приводит к тиоциклопентанону или тиоциклогексанону.¹⁵⁹ Этилендитиокеталь квадрицикланона подвергается глубокому разложению уже при 200°C с образованием бензола и сероуглерода.¹⁶⁰

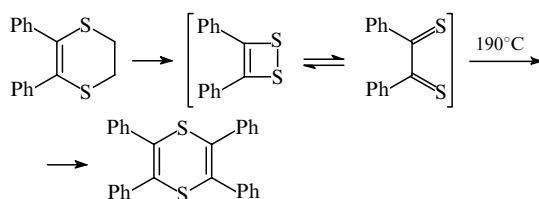
Продуктами импульсного пиролиза 1,3-дителиол-2-она (38) и его производных являются соответствующие дитиеты, образующиеся за счет элиминирования CO.¹⁶¹



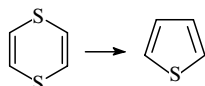
В результате импульсного вакуумного пиролиза 2,3-дигидродитиана при 700°C образуются дитиет и этилен.¹⁶¹



Импульсный пиролиз 1,2-дифенил-5,6-дигидро-1,4-дителина при 720°C (0.1 мм рт. ст.) проходит с отщеплением этилена и приводит к полимерам, которые при нагревании в декалине превращаются в тетрафенилдителин.¹⁶² Промежуточными продуктами в этих реакциях, вероятно, являются 1,2-дитиеты или α-дитионы.

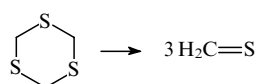


Основным направлением импульсного термолитиза в вакууме 1,4-дителина при 700°C является отщепление серы с образованием тиофена.¹⁶¹



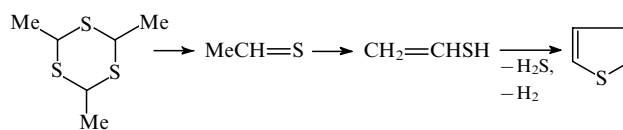
Замещенные 1,4-дителины элиминируют серу уже при нагревании до 200°C.^{163–165}

1,3,5-Тритиан и его производные при пиролизе разлагаются на исходные мономеры. Так, из тритиана при 600°C в вакууме образуется тиоформальдегид.^{166, 167}

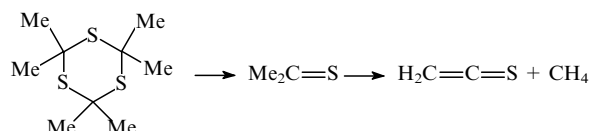


Пиролиз 2,4,6-триметил-1,3,5-тритиана при 600°C в вакууме приводит к мономерному тиацетальдегиду, время жизни которого составляет 10 с;^{166, 167} при 450–600°C и атмосферном давлении образуются этилентиол и тиофен. Тиофен получается в результате изомеризации тиацеталь-

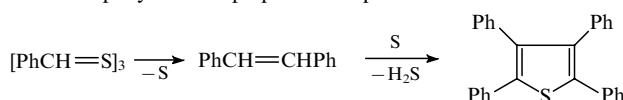
дегида и последующей межмолекулярной конденсации этилентиола.¹⁶⁸



Вакуумный пиролиз гексаметилтритиана при 500°C приводит к тиацетону, а при 900°C — к тиокетену, который является продуктом разложения тиацетона.¹⁶⁹ В обычных условиях мономерный тиацетон устойчив лишь в течение нескольких минут.



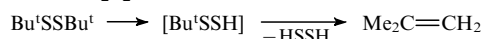
Еще в прошлом веке установлено, что три(тиобензальдегид) и высокомолекулярный полимер тиобензальдегида при 150°C разлагаются на серу и стилибен, из которых при 250°C образуется тетрафенилтиофен.^{170, 171}



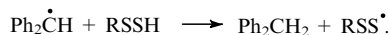
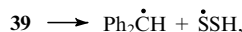
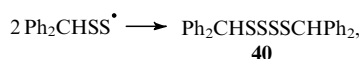
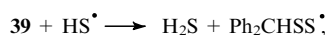
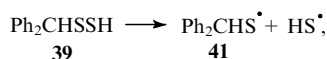
Нагревание три(тиоацетофенон)а с быстрой отгонкой продуктов термолитиза приводит к мономерному тиацетофенону. Последний, как и его тример, при нагревании превращается в 2,4-дифенилтиофен, стилибен и этилбензол.¹⁷²

IV. Гидродисульфиды

Гидродисульфиды (RSSH) являются неустойчивыми соединениями и часто образуются в качестве промежуточных продуктов при термораспаде органических дисульфидов. Так, при термическом разложении ди(*mpem*-бутил)дисульфида первоначально образуется, по-видимому, *mpem*-бутилгидродисульфид, который далее быстро разлагается на изобутилен и H₂S.¹⁷³



(Дифенилметил)гидродисульфид (39) разлагается при 120°C с образованием дифенилметана, бис(дифенилметил)тетрасульфида (40) и сероводорода за счет первоначального генерирования тиольных радикалов 41, которые далее взаимодействуют с исходным гидродисульфидом по цепному механизму.¹⁷⁴

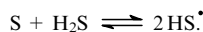
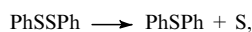
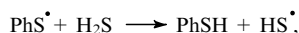
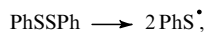


V. Дисульфиды

Органические дисульфиды менее стабильны, чем соответствующие сульфиды, вследствие чего они подвергаются разнообразным превращениям при жидкофазном и газофазном термолитизе, а также вступают в реакции с органическими соединениями.

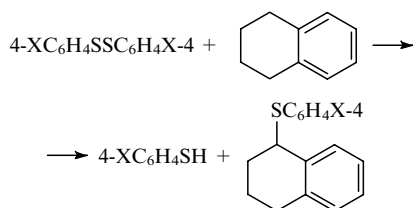
лов при вакуумном пиролизе дифенил- и 2,2'-динафтилди-
сульфида (400–700°C) подтверждено методом ЭПР (в мат-
рице жидкого азота).¹⁹⁰

Термолиз дифенилдисульфида при 180–250°C в атмосфере сероводорода приводит к тиофенолу и дифенилсульфиду. Максимальный выход тиофенола (52%) достигается при 180°C; при 250°C основным продуктом реакции является дифенилсульфид (выход 82%). Тиофенол и дифенилсульфид образуются в результате параллельных реакций¹⁹¹

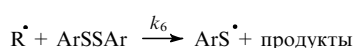
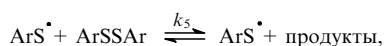
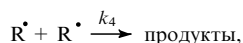
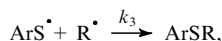
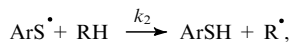
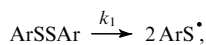


Термораспад дифенилдисульфида с выделением серы преобладает при высоких температурах и, по-видимому, инициируется сероводородом.

Термоллиз диазилдисульфидов в кипящем тетралине проходит с образованием соответствующих арентиолов и 1,2,3,4-тетрагидро-1-арилтионафталинов.¹⁹²



X = Cl, OMe, Me.

Предложен ¹⁹² механизм реакции

RH — тетралин, R[•] — радикал, полученный из тетралина.

Реакция инициируется арилтильными радикалами, генерируемыми при термодиссоциации связи S—S диарилдисульфидов. Арилтильные радикалы отщепляют α -водород от тетралина, получившиеся тетралинильные радикалы реагируют либо с тиальными либо с другими тетралинильными радикалами. На основании кинетических исследований и электронных спектров предположено, что арилтильные радикалы являются π -радикалами.¹⁹²

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 тиольных радикалов, которая увеличивается за счет резонансного взаимодействия пара-заместителя с ароматическим кольцом.

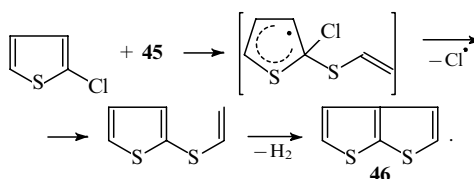
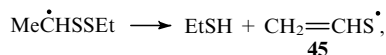
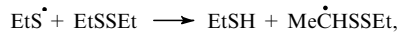
ди(2-тиенил)дисульфид при нагревании до 130–180°C в атмосфере сероводорода элиминирует серу с образованием ди(2-тиенил)сульфида.¹⁹³

3. Термические реакции с участием дисульфидов

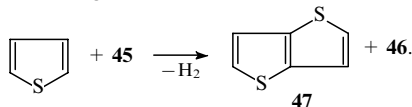
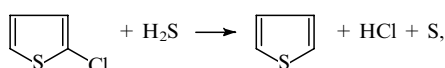
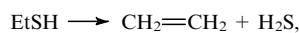
Тиольные радикалы, генерируемые при термическом разложении диалкилдисульфидов, способны замещать атом гало-

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

Газофазная реакция 2-хлортиофена с диэтилполисульфидами при 560°С 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 гетероциклизацией⁵⁵

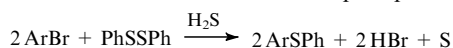


Оба изомерных тиенотиофена образуются в параллельной реакции присоединения винилтиильных радикалов к тиофену, который получается при восстановлении 2-хлортиофена сероводородом

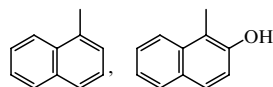


Хлорбензол реагирует с диалкилдисульфидами в газовой фазе по аналогичным схемам.¹⁹⁴

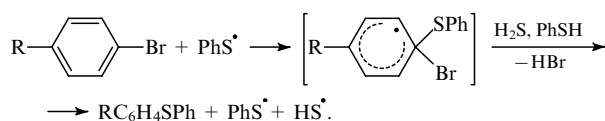
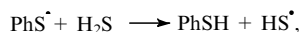
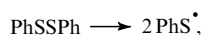
Арилбромиды эффективно взаимодействуют с системой дифенилдисульфид–сероводород при 125–240°C с образованием арилфенилсульфидов (выход 49–84%).¹⁹⁵ Температура тиилирования понижается при введении π -донорного заместителя в бензольное кольцо арилбромида.



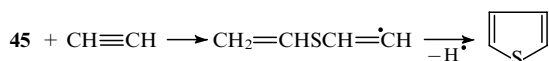
Ar = Ph, 2-HOC₆H₄, 4-HOC₆H₄, 4-EtC₆H₄, 4-CNC₆H₄.



Реакцию инициируют фентильные радикалы, образовавшиеся из дифенилдисульфида, которые замещают атом брома в арилбромиде. При этом на стадии передачи цепи вновь генерируются фентильные радикалы, которые, кроме того, играют роль переносчиков атомов водорода от сероводорода¹⁹⁵



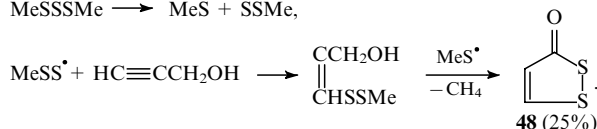
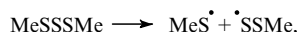
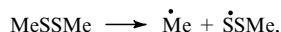
Диалкилполисульфиды в газовой фазе при 470–520°C реагируют с ацетиленом с образованием тиофена (выход до 60%) и изомерных тиентофиенов. Тиофен является продуктом присоединения к ацетилену винилтиильных радикалов 45, генерируемых при термоллизе диалкилполисульфидов.¹⁹⁶



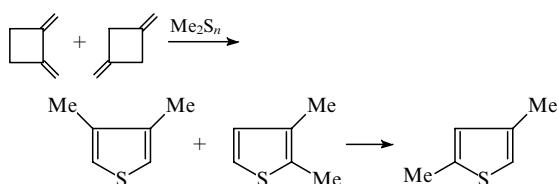
Изомерные тиенотиофены **46** и **47** образуются при присоединении винилтиильных радикалов **45** к тиофеновому кольцу. Вместо диэтилдисульфида в реакцию с ацетиленом вводят так называемое «дисульфидное масло», являющееся смесью диметил-, диэтил- и метилэтилдисульфида. Все эти дисульфиды при пиролизе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

Взаимодействие 2-хлортиофена с системой диэтилдисульфид–ацетилен при 650–700°C приводит к тиофену и тиено[2,3-*b*]тиофену (**46**).¹⁹⁹ Тиофен является продуктом взаимодействия ацетилена с винилтиильными радикалами **45**. Тиено[2,3-*b*]тиофен (**46**) образуется при взаимодействии ацетилена 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.¹⁹⁹

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

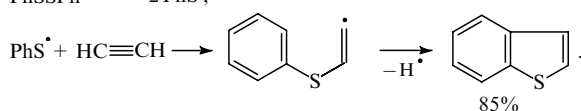
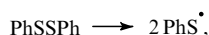


Основными продуктами газофазной реакции диметилди- или диметилтрисульфида со смесью 1,2- и 1,3-диметиленциклобутанов при 450–500°C являются диметилтиофены (смесь 3,4-, 2,3- и 2,4-изомеров).²⁰¹ Реакция осуществляется за счет раскрытия циклобутанового кольца метилтиильными радикалами.



$n = 2, 3$.

Газофазное взаимодействие дифенилдисульфида с ацетиленом при 500°C протекает с селективным образованием бензо[*b*]тиофена²¹



1,1-Динафтилдисульфид реагирует в газовой фазе с ацетиленом аналогично нафталин-1-тиолу (см. раздел II.2).³⁵

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 обуславливают все многообразие продуктов, получающихся при термоллизе 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

1. Э.Н.Дерягина. В кн. *Органические соединения серы. Общие вопросы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1988. С. 46
2. G.Martin. In *The Chemistry of Sulfur-Containing Functional Groups*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1993. P. 395
3. W.Tsang. *J. Chem. Phys.*, **40**, 1498 (1964)
4. J.L.Boivin, R.MacDonald. *Can. J. Chem.*, **33**, 1281 (1955)
5. A.H.Schon, B.deB.Darwent. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4806 (1954)
6. М.Сушока, Л.Аокура. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, 187 (1974); *РЖХим.*, 2 П 194 (1974)
7. P.E.Gagnon, J.L.Boivin, D.C.Watson. *Can. J. Chem.*, **37**, 1846 (1959)
8. Т.О.Вамколе. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 439 (1977)
9. C.J.Thompson, R.A.Meyer, J.S.Boll. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3284 (1952)
10. М.Сугиока, Т.Йоцуяначи, Л.Аокура. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, 191 (1970); *РЖХим.*, 19 Б 963 (1971)
11. N.Barroeta, G.Martin, J.Capasso. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **9**, 177 (1978)
12. Пат. 3889539 США; *Chem. Abstr.*, **83**, 43033 (1975)
13. W.Schäfer, A.Schweig. *Z. Naturforsch., A Phys. Sci.*, **30**, 1785 (1975)
14. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Журн. орг. химии*, **22**, 846 (1986)
15. М.Г.Руденко, В.Н.Громова. *Докл. АН СССР*, **81**, 207 (1951)
16. Л.Г.Шагун, Л.К.Паперная, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2390 (1979)
17. H.W.Robertson, W.Steedman. *Fuel*, **45**, 375 (1966)
18. Пат. 2035121 США; *Chem. Abstr.*, **30**, 29859 (1936)
19. H.Bock, V.Solouki. *Angew. Chem.*, **93**, 425 (1981)
20. B.A.Kaduk, Toby Sidney. *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 829 (1977)
21. Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1506 (1989)
22. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.Г.Клочкова, Г.М.Иванова. *Журн. орг. химии*, **12**, 1367 (1976)
23. Г.М.Иванова, Л.К.Воронова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **15**, 1232 (1979)
24. Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова, Е.П.Леванова, Т.А.Шилкина, Н.В.Руссавская, Г.Н.Доленко. *Журн. орг. химии*, (1999) (в печати)
25. Н.Д.Иванова, Н.А.Корчевин, М.В.Сигалов, В.В.Кейко, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **28**, 751 (1992)
26. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова, Т.Л.Усова. *Журн. орг. химии*, **17**, 2244 (1981)
27. Л.К.Паперная, Г.М.Панова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **22**, 1975 (1986)
28. Mao Yuh-Lin, V.Boekelheide. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 1732 (1980); *РЖХим.*, 5 Ж 182 (1981)
29. Е.Н.Гурьянова, В.Н.Васильева. *Журн. физ. химии*, **28**, 60 (1954); **29**, 576 (1955)
30. Э.Н.Сухомазова, Н.А.Корчевин, Н.В.Руссавская, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **26**, 2458 (1990)
31. J.I.G.Cadogan, J.T.Sharp, M.J.Trattles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 900 (1974)
32. T.Wooldridge, T.D.Roberts. *Tetrahedron Lett.*, 2643 (1977)
33. R.Schulz, A.Schweig. *Tetrahedron Lett.*, 59 (1979)
34. C.Wentrup. *Lect. Heterocycl. Chem.*, **7**, 91 (1983)
35. 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 гетероцикл. 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.Britta 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.Нусратуллин. В кн. *Химия и технология органических соединений серы, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 8*. Высш. 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.Mohmand. *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*. Высш. шк., Москва, 1968. С. 163
49. E.N.Brave, A.H.Sehon, B.deB.Darwent. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5282 (1955)
50. T.Hirabayashi, S.Mohmand, H.Bock. *Chem. Ber.*, **115**, 483 (1982)
51. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, М.А.Кузнецова. *Химия гетероцикл. 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 гетероцикл. 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*. Высш. 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.Лулова, С.Б.Борщевский, Р.И.Чеснокова. *Завод. лаб.*, **43**, 986 (1977)
60. E.H.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.Campaigne, 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.Naas, 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.Roper, 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.Mohmand. *Chem. Ber.*, **115**, 492 (1982)
78. H.Bock, S.Mohmand, 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 гетероцикл. соединений*, 1579 (1975)
83. В.И.Передалова, О.Б.Банникова, В.В.Кейко, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. 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.Gölz. *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.Brandtsma. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **88**, 1201 (1969)
93. P.J.W.Schuijl, H.J.T.Bos, L.Brandtsma. *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.Kvart, 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 гетероцикл. соединений*, 615 (1981)
108. А.Р.Kozikowski, E.Huie, 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 гетероцикл. 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.Sieglwart. *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.Sieglwart. *Helv. Chim. Acta.*, **3**, 840 (1920)
129. A.Schönberg, L.V.Vargha. *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.Chuche. *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 гетероцикл. 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.Mostafa. *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.Schwieg. *Angew. Chem.*, **92**, 752 (1980)
159. M.Mohammadi, H.Modaress. *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.Blomstrom, 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 гетероцикл. 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.Brandtsma. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **91**, 141 (1972)
188. F.C.V.Larsson, L.Brandtsma, 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.Жникин, 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 гетероцикл. 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