

54  
A89

Академия наук СССР  
институт органической химии имени Н.Д. Зелинского  
Иркутский институт органической химии СО АН СССР

На правах рукописи

С.М. Шостаковский

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛОПРОПИЛОВЫХ  
ЭФИРОВ, СУЛЬФИДОВ И СУЛЬФОНОВ

/072 органическая химия/

Автореферат диссертации  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва 1968

СК

Диссертационная работа выполнена в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР и в Иркутском Институте органической химии СО АН СССР.

Научный руководитель: кандидат химических наук  
В. Т. Алексанян

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Л. С. Поваров

доктор химических наук Н. С. Зефиров

Ведущее предприятие: Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Просим Вас и сотрудников Вашей организации интересующихся темой диссертации прислать свои отзывы и принять участие в заседании Учёного совета, посвящённом защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 47).

Ориентировочная дата защиты *май* 1968 г.

Дата рассылки автореферата *10 апреля* 1968 г.

Учёный секретарь ИОХ АН СССР  
канд. хим. наук

*Г. И. Леви* (Г. И. Леви)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

54  
A29

Химия циклопропановых соединений, содержащих гетероатомы (O, S и др.), непосредственно связанные с циклом, привлекает все большее внимание. До последнего времени эти соединения являлись весьма труднодоступными и малоизученными. Определенные успехи в разработке методов их синтеза связаны с развитием химии карбенов. Имеющиеся данные относятся в основном к аднокси- и тиоадноксид-циклопропанам, содержащим заместители в триметиленовом цикле. В то же время незамещенные в цикле циклопропил-овые эфиры и циклопропилсульфиды представляют особый интерес, так как являются удобной моделью для сравнения с аналогичными виниловыми соединениями; они могут быть полезными при изучении взаимного влияния атомов и групп в системах, состоящих из взаимодействующих частей. Соединения же указанного типа, т. е. содержащие ненасыщенные группировки, связанные с трехчленным циклом через "мостики" -O- и -S-, до настоящего исследования не были известны.

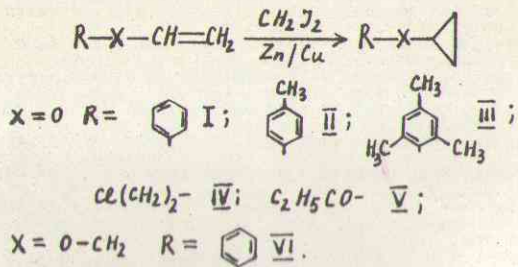
Целью настоящей работы являлись поиски методов синтеза незамещенных в триметиленовом цикле циклопропил-овых эфиров и циклопропилсульфидов, изучение взаимодействия циклопропил-овых эфиров с электрофильным реагентом (ацетатом ртути), а также исследование характера взаимного влияния трехчленного цикла и ненасыщенных групп через гетероатомы O и S.

## 1. Методы синтеза

циклопропиловых эфиров, сульфидов и сульфонов

Наиболее подходящим методом получения циклопропиловых эфиров, как нами было найдено, является реакция Симмонса-Смита с виниловыми эфирами. Этот путь позволяет в одну стадию перейти к циклопропокси-соединениям, не содержащим заместителей в триметиленовом цикле.

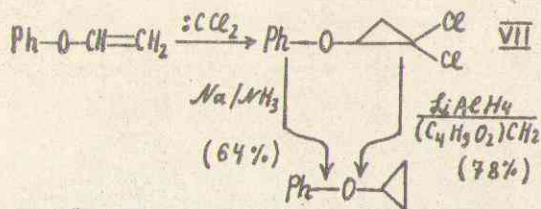
Было осуществлено метилирование ряда виниловых эфиров, а также алдилового эфира по реакции Симмонса-Смита, приводящее во всех случаях к соответствующим производным циклопропана.



Выходы аддуктов зависели в основном от характера винилового эфира. При этом способ приготовления цинк-медной пары обычно не играл существенной роли. Избыток реагента Симмонса-Смита (30-40% мол.) приводил к лучшим выходам, применение же избытка винилового эфира обычно давало отрицательные результаты. Такое положение объясняется прежде всего тем, что реакция Симмонса-Смита с виниловыми эфирами сопровождается их

полимеризацией, вызываемой образующимся в ходе реакции иодистым цинком. Чтобы подавить процесс полимеризации мы применяли большие разбавления (1,2-1,7 л эфира на 1 г-мол. реагентов) и медленно прибавляли второй компонент (1 г-мол. до 10-12 часов). В ряде случаев (IУ, V) прибавление винилового эфира и иодистого метилена проводили одновременно. В этих условиях выход аддуктов составил 20-30%. Наибольший выход (37,5%) отмечен для циклопропилметилового эфира (III), что связано с отсутствием полимеризации при метилировании винилметилового эфира, который препятствует посторонним затруднениям, создаваемым двумя орто-метильными группами в ароматическом кольце. Таким образом, основной конкурирующий процесс в данном случае исключается, что приводит к увеличению выхода III, несмотря на то, что стерический фактор также должен затруднять и метилирование.

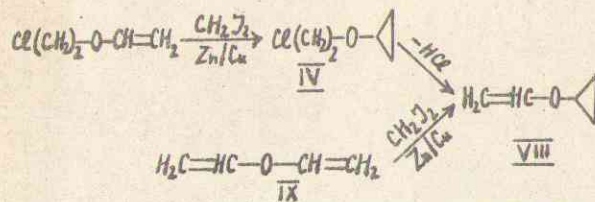
Другим методом получения незамещенных циклопропиловых эфиров является восстановление гемдихлорциклопропилфенилового эфира UP до циклопропилфенилового эфира I. Эфир UP был получен присоединением к винилфениловому эфиру дихлорарбена (последний получен взаимодействием этилтрихлорacetата с метилатом натрия). Восстановление UP проводили двумя методами:



Первый метод - восстановление натрием в жидком аммиаке - не является общим для изучаемых нами соединений, так как неприемлим в случае сераорганических производных. Более универсальным методом является предложенное нами восстановление алюмогидридом лития в среде формальда. Выход восстановленного продукта (I) (78%) при этом превышает выход I, полученного по первому методу.

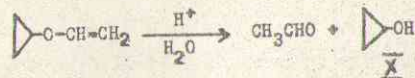
Сравнение метода Симмонса-Смита и метода присоединения дихлоркарбена с последующим восстановлением аддукта показывает, что выход продукта в первом случае несколько больше. Кроме того, эта реакция является более общей, так как в ряде случаев (например, в случае сложных циклопропиловых эфиров) переход в незамеченным циклопропиловым эфирам путем восстановления аддуктов с дихлоркарбеном бывает невозможен по причине протекания реакции в ином направлении.

Синтез циклопропилвинилового эфира (УШ) осуществлен по реакции Симмонса-Смита двумя путями: метилированием  $\beta$ -хлорэтилвинилового эфира с последующим дегидрохлорированием и метилированием дивинилового эфира (IX).

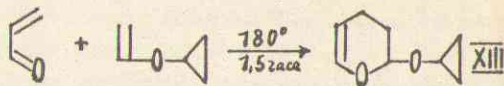
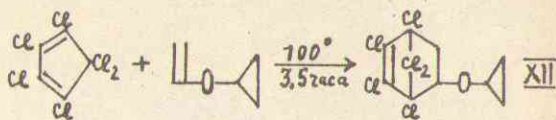


В первом случае метилирование протекает более гладко и приводит к аддукту ( $\beta$ -хлорэтилциклопропиловый эфир IV) с выходом 20%. Последующее дегидрохлорирование IV приводит к эфиру УШ с выходом 59%. Во втором случае реакция сопровождается значительной полимеризацией дивинилового эфира, в результате чего моноаддукт УШ удается выделить лишь с незначительным выходом (~7%).

Исследование химических свойств эфира УШ показало, что гидролиз его в кислой среде протекает аналогично гидролизу простых виниловых эфиров и приводит к смеси циклопропанола (X) и ацетальдегида; X идентифицирован сравнением с заводским образцом, полученным восстановлением циклопропилацетата алюмогидридом лития.



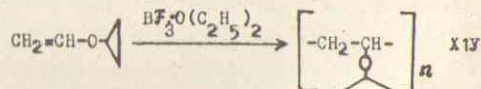
Эфир УШ вступает в реакцию диеновой конденсации в качестве диенофила. Реакция диенового синтеза УШ с гексахлорциклопентадиеном и с акролеином приводит к соответствующим аддуктам XII и XIII.



По данным ЯМР аддукт XII представляет собой эндо-изомер.

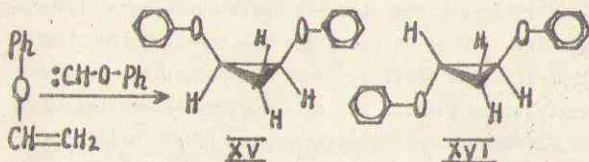
Способность УШ вступать в реакции диенового синтеза с сохранением трехчленного кольца открывает путь и получению циклических циклопропаноксисоединений различного строения.

Полимеризация УШ под действием эфирата трехфтористого бора приводит к полимеру (XIV), содержащему циклопропаногруппы, непосредственно связанные с цепью:



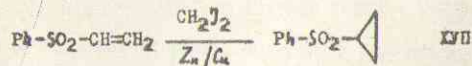
Полимеризация УШ не катализируется хлорным железом, обычно применяемым для полимеризации виниларилловых эфиров.

Присоединением к винилфениловому эфиру феноксикарбена (полученного по Шелькофу взаимодействием хлорметилфенилового эфира и бутиллития) синтезирован дифеноксициклопропан, образующийся в виде смеси цис- и транс-изомеров, которые были разделены хроматографией на колонке с окисью алюминия.



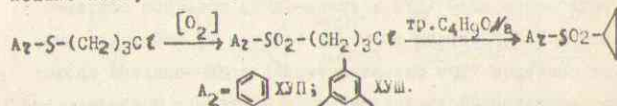
Соотношение цис<sup>2</sup> (XV) и транс-(XVI) изомеров составляет 5:1. Отнесение изомеров сделано на основании данных спектров ПМР. Эквивалентность в ПМР-спектре протонов метиленовой группы цикла ( $\delta=1.10$  м.д.) свидетельствует о транс-расположении фенокси-групп в изомере XV и неэквивалентность протонов  $\text{CH}_2$ -группы цикла ( $\delta=1.00$ ; 1,25 м.д.) в XV доказывает его цис-конфигурацию.

Реакция Симмонса-Смита с винилфенилсульфоном приводит к циклопропилфенилсульфону (XV) с выходом 12%, т.е. вдвое меньшим, чем в случае виниларилловых эфиров; XV был идентифицирован сравнением (по времени удерживания ГЛС и плавлением смешанной пробы) с заводским образцом, полученным по методу Диммермана дегидрохлорированием  $\gamma$ -хлорпропилфенилсульфона.

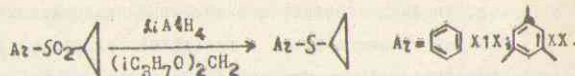


При реакции Симмонса-Смита с винилфенилсульфидом в аналогичных условиях ожидаемый циклопропилфенилсульфид не был получен. Не удается получить циклопропилсульфид также и циклизацией  $\gamma$ -хлорпропилфенилсульфида путем 1,3-дегидрогалогенирования. При взаимодействии  $\gamma$ -хлорпропилфе-

нидосульфида с трет.-бутилатом натрия единственным продуктом отщепления HSCl является аллил(фенил)сульфид ( $\beta$ -элиминирование). В то же время для аналогичных сульфонов в этих же условиях наблюдается  $\gamma$ -элиминирование и циклопропилсульфоны удается выделить с приемлемыми выходами (60-70%). (Выход циклопропилметилсульфона (XVШ) несколько ниже, чем XVP).



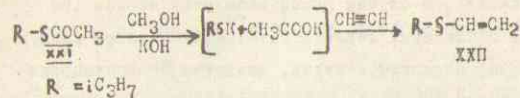
Циклопропиларилсульфиды получены нами восстановлением циклопропиларилсульфонов алюмогидридом лития.



Из исследованных растворителей наиболее подходящим для этой реакции оказался формаль. Дибутыловый эфир при той же температуре оказался менее эффективным. Снижение температуры реакции приводило к уменьшению выхода сульфида; в эфире и тетрагидрофуране восстановление вообще не имело места.

При синтезе соединений, изучавшихся нами при спектроскопических исследованиях в качестве эталонов, в большинстве случаев использовали стандартные методики: действие алкилгалогенидов на соответствующие алкоholes (тиоляты) при получении насыщенных эфиров (сульфидов) и винилирование соответствующих спиртов (тиолов) при получении виниловых соединений. При этом нами разработан новый метод получения винилсульфидов непосредственно из

тиоацетатов путем обработки последних ацетиленом под давлением без выделения свободных тиолов. Показано, что изопропилтиоацетат (XXI) реагирует с ацетиленом в условиях реакции винилирования с образованием изопропилвинилсульфида XXП.

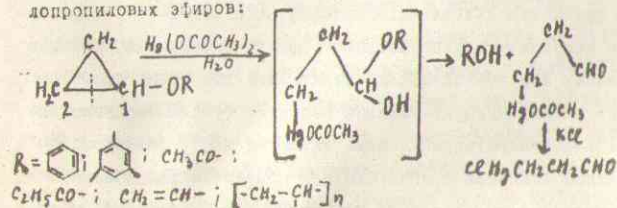


Продукт реакции по анализу ГХХ не содержит исходного XXI, при этом XXП выделен с выходом 72%.

## 2. Циклопропиловые эфиры в реакции Левиной

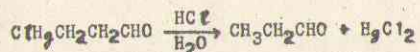
Наличие эфирного кислорода по соседству с трехчленным циклом, имеющим ненасыщенный характер, приближает циклопропиловые эфиры при реакции с ацетатом ртути к  $\alpha$ -предельным эфирам как по реакционной способности, так и по характеру образующихся продуктов, хотя присутствие трехчленного кольца и обуславливает при этом специфические, присущие только ему особенности.

Нами осуществлена реакция Левиной на примере взаимодействия водного раствора ацетата ртути с рядом циклопропиловых эфиров:

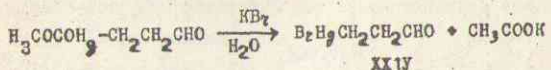


Реакция проводилась как с простыми (арилые), так и со сложными циклопропиловыми эфирами, а также с циклопропоксосоединением полимерного характера (XIV).

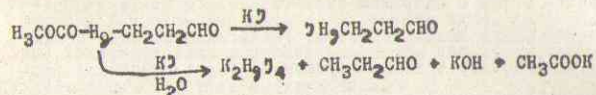
На ряде примеров показано, что независимо от строения радикала R, в случае циклопропиловых эфиров (не имеющих в цикле иных заместителей) единственным продуктом реакции, содержащим ртуть, является β-меркурпропионовый альдегид. Наряду с ним, вторым продуктом реакции является соответствующий спирт (в случае простых эфиров) или кислота (в случае сложных эфиров), соответствующие радикалу R. Образование β-меркуральдегида доказывает, в частности, что реакция, как и в случае углеводородов, протекает без предварительной изомеризации цикла. В противном случае реакция приводила бы к получению α-меркуркарбонильных соединений. Образование β-меркуральдегида является доказательством разрыва цикла по связи 1,2, а образование спирта или кислоты—доказательством присоединения гидроксильной группы к α-углеродному атому цикла и промежуточной стадии полуацетата (полуцикла). Реакция со сложными эфирами протекает значительно легче, чем с простыми. В случае циклопропилметилэфира реакция требовала наибольшего времени, что может быть обусловлено отсутствием у последнего эффекта сопряжения, а также наличием пространственных препятствий для атаки ацетатом ртути цикла. Продукт реакции выделяли в виде меркурхлорида (β-хлормеркурпропионовый альдегид XXIII), получаемого обменной реакцией с KCl. XXIII при комнатной температуре претерпевает гидролиз под действием 20%-ной соляной кислоты, количественно превращаясь в пропионовый альдегид.



Аналогично XXIII из ацетатмеркуральдегида обменной реакцией с KBr получен кристаллический бромид β-меркурпропионового альдегида (XXIV).

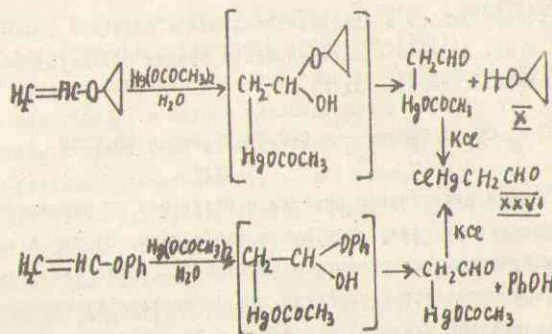


В то же время аналогичная реакция с раствором KJ протекает неоднозначно и приводит к смеси альдегидов. Наряду с мономером β-меркурпропионового альдегида (XXV) при этом получается пропионовый альдегид. Таким образом ацетатмеркурпропионовый альдегид реагирует с KJ по обоим возможным направлениям.

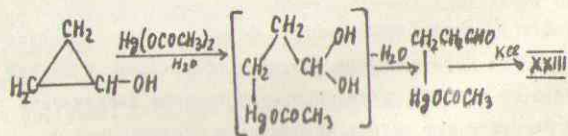


XXIII—XXV охарактеризованы также в виде 2,4 ДНФГ.

При взаимодействии ацетата ртути с циклопропилвиниловым эфиром присоединение реагента происходит, в первую очередь, по двойной связи. Преимущественное направление атаки на винильную группу находится в соответствии с большим нуклеофильным характером двойной связи по сравнению с трехчленным циклом. Таким образом, в случае УШ взаимодействие протекает согласно общей схеме, предложенной А.Н. Несмеяновым для реакции виниловых эфиров с ацетатом ртути с образованием меркурированного ацетальдегида (XXIX) и соответствующего спирта—в данном случае циклопропанола (X).

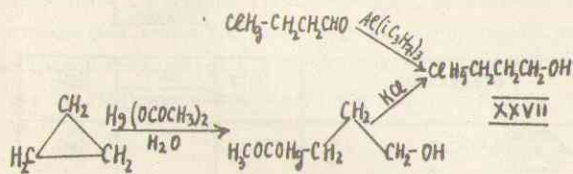


Образовавшийся при реакции X далее взаимодействует с ацетатом ртути с разрывом триметиленового цикла и образованием XXIII и воды. При этом, аналогично реакции с эфирами, предполагается промежуточная стадия гидратной формы меркурпропионового альдегида.



При взаимодействии УШ с ацетатом ртути в присутствии окиси ртути методом ГХВ в реакционной смеси обнаружен X; это доказывает, что образование XXIII в данном случае является результатом взаимодействия ацетата ртути с X, который реально присутствует в реакционной смеси как продукт первой стадии реакции.

Для доказательства строения продукта реакции Левиной с циклопропиловыми эфирами мы провели восстановление XXIII изопронилатом алюминия. В результате выделен хлорид  $\gamma$ -меркурпропанола-1 (XXVII). Этот же спирт был получен встречным синтезом при взаимодействии циклопропана с раствором ацетата ртути.



В первом случае реакция проводилась аналогично описанному А.Н. Несмеяновым восстановлению XXVI. Во втором случае взаимодействие осуществлялось при небольшом давлении, создаваемым избытком циклопропана.

#### Исследование спектров комбинационного рассеяния

Для выяснения вопроса о способности взаимодействия трехчленного цикла с ненасыщенными группами через мостиковые гетероатомы (O и S), нами проведено сопоставление величин интенсивностей соответствующих характеристических линий в спектрах КР. В качестве эталонов выбраны изопронил- и винилпроизводные аналогичного строения, что позволяет провести качественное сравнение величины наблюдаемого эффекта в выбранном ряду. Сравнение  $\tilde{\nu}^{1600\text{cm}^{-1}}$  бензольного кольца фениловых эфиров (табл.1) показывает, что она существенным образом зависит от ненасыщенного характера второ-



го радикала. Так, в ряду изопропил-, циклопропил-, винил-фениловый эфир отношение интенсивностей линий фенильных групп и интенсивности изопропилфенилового эфира составляет 1; 1,3; 1,5. В случае же мезитиловых эфиров влияние второго радикала фактически не оказывается на интенсивности арильной группы. (для мезитиловых эфиров  $J^{\sim}$  аромати-

Таблица 1

	Соединение	1600	1600	C=C
			1600(3)	
1		910	1,5	860
2		800	1,3	-
3		600	1	-
1		410	1	610
2		430	1	-
3		390	1	-
1		580	1	-
2		560	1	-
3		550	1	-

ческого кольца в аналогичном ряду: изопропил-:циклопропил-:винилмезитиловый эфир относятся как  $\sim 1:1:1$ . Для этих соединений наличие двух орто-заместителей приводит к повороту плоскости C-O-C в положение, перпендикулярное плоскости аро-

матического кольца. Взаимное влияние трехчленного цикла или двойной связи и ароматического кольца по системе  $\pi$ -электронов в этом случае нарушено;  $J^{\sim}$  исследуемых линий существенно уменьшается в силу образования конформации "невыгодной для сопряжения". Разобщение взаимодействующих систем достигается также и введением в мостик дополнительная  $\text{CH}_2$ -группы (мостик-x- $\text{CH}_2$ -). Аналогичный эффект передачи взаимодействия циклопропильной группы через гетероатом наблюдается и в циклопропиловых эфирах, содержащих другие (не ароматические) ненасыщенные группы.

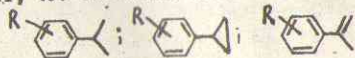
Таблица 2.

	Соединение	$J^{\sim}_{\text{C=C}}$ x)	$\frac{J^{\sim}_{\text{C=C}}}{J^{\sim}_{\text{C=C}}(3)}$	$J^{\sim}_{\text{C=O}}$	$\frac{J^{\sim}_{\text{C=O}}}{J^{\sim}_{\text{C=O}}(3)}$
1	$\text{C=C-O-C=C}$	850 <sup>xx)</sup>	2	-	-
2		520	1,3	-	-
3		400	1	-	-
1	$\text{C=C-O-C(=O)-CH}_3$	-	-	210	2
2		-	-	150	1,4
3		-	-	110	1

x) Приведена суммарная  $J^{\sim}_{\text{C=C}}$  всех поворотных изомеров.  
xx) В расчете на одну винильную группу.

Из данных таблицы 2 следует, что интенсивность линии КР валентных колебаний двойной связи в ряду виниловых эфиров,

а также связи C=O в подобном ряду ацетатов аналогичным образом зависит от природы второго связанного с кислородом радикала. Отношение  $J^{\infty}_{C=C}$  или  $J^{\infty}_{C=O}$  в ряду изопропил-, циклопропил-, винил-производное составляет ~ 1, 1.3, 2, то есть наблюдается зависимость, найденная для изменения  $J^{\infty}$  бензольного кольца в аналогичном ряду фениловых эфиров. Подобная картина наблюдается и в случае взаимодействия циклопропильного и винильного радикалов с ненасыщенными группами через сульфидный атом серы. (Таблица 3). В том случае, когда часть веществ ряда была жидкой, а часть - кристаллической - фенилсульфоны (а), для сравнения интенсивностей применялся метод внутреннего эталона, и когда все вещества ряда были кристаллическими - мезитилсульфоны (в), использовался метод сравнения интенсивностей для порошкообразных сред. Сравнение  $J^{\infty}_{1600\text{ см}^{-1}}$  в тех же рядах арилсульфонов (таблица 3) показывает, что отношение интенсивностей этой линии ароматического кольца приблизительно равно единице как для ряда фенилсульфонов, так и для ряда мезитилсульфонов. Таким образом, эффект передачи взаимодействия через атом серы при замене сульфидного мостика на сульфонный - исчезает. Отсутствие свободных электронов в  $SO_2$  группе приводит к изолирующей, разобщающей роли этого мостика, независимо от конформации молекулы. Сопоставление данных по интенсивности линии  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$  ароматического кольца углеводородов показывает, что отношение их к  $J^{\infty}$  изопропилпроизводного в рядах:



составляет соответственно ~ 1; 2,4; 4,2: Таким образом, эффект сопряжения при наличии мостикового гетероатома проявляется заметно слабее, чем в случае непосредственно связанных взаимодействующих радикалов.

В спектрах КР в области частот валентных колебаний двойной связи наблюдается наличие трех полос для дивинилового эфира ( $1624, 1641$  и  $1667\text{ см}^{-1}$ ), двух полос для дивинилсульфида ( $1582$  и  $1596\text{ см}^{-1}$ ) и двух полос для циклопропилвинилового эфира ( $1612$  и  $1633\text{ см}^{-1}$ ). В спектре КР указанных соединений в кристаллическом состоянии остаются только по одной линии (соответственно  $1667, 1612, 1584\text{ см}^{-1}$ ). Это доказывает, что в нашем случае мультиплетность полос C=C связи обусловлена наличием поворотной изомерии.

Анализ значений  $\delta_H$  в спектрах ПМР выбранных нами рядов соединений свидетельствует о том, что по своему характеру и возможности взаимодействовать со вторым радикалом у мостикового гетероатома (O и S) триметиленовый цикл занимает промежуточное положение между винильной группой и изопропильным радикалом. Сопоставление  $\delta_H$  винильной группы в ряду: изопропиловый, циклопропиловый, дивиниловый эфир показывает заметное увеличение  $\delta_H$   $\beta$ -протонов винильной группы при замене изопропильного радикала на циклопропильный и в еще большей степени на винильный (сдвиг соответственно 0,19 и 0,28 м.д. для  $H_{\text{транс}}$  и 0,21 и 0,11 м.д. для  $H_{\text{цис}}$ ). В меньшей степени происходит изменение  $\delta_{H_a}$ . Аналогичным образом происходит сдвиг сигнала метильной группы в ряду ацетатов. Для мезитиловых эфиров и мезитилсульфидов наблюдается аномально низкое значение

Таблица 3.

	Соединение	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
		$\cdot 10^3 \text{см}^{-1}$	$\frac{\nu_{\text{C}=\text{C}}}{\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{н}}}$	
1		1375 <sup>x)</sup>	1,72	865 <sup>x)</sup>
2		1080	1,55	-
3		800	1	-
1		750	1,2	470
2		680	1,1	-
3		630	1	-
1		-	1,03 <sup>a</sup>	-
2		-	0,92 <sup>a</sup>	-
3		-	1 <sup>a</sup>	-
1		-	0,93 <sup>b</sup>	-
2		-	0,9 <sup>b</sup>	-
3		-	1 <sup>b</sup>	-
1		-	-	430
2		-	-	420

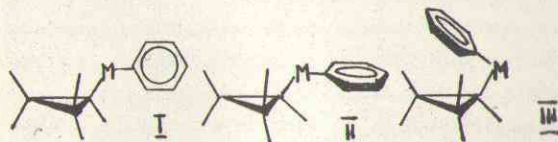
x) Расчетная величина.

хим-сдвига  $\delta_{\text{H}}$  транс- $\beta$ -протонов фенольных соединений и мезитиловых (табл.4). В мезитиловых соединениях для транс-протонов характерен явный диамагнитный сдвиг, обусловленный магнитной анизотропией ароматической группы, приводящей к диамагнитному экранированию над и под плоскостью кольца. В соответствии с этим для изучае-

Таблица 4

Соединение	$\delta_{\text{H}, \text{H}_\alpha}$		Соединение	$\delta_{\text{H}, \text{H}_\alpha}$	
	M=O	M=5		M=O	M=5
	0,38	0,00		0,20	0,27
	0,07	-0,47		-0,25	0,14

мых ариловых эфиров и сульфидов из трех возможных конформаций для фенольных соединений осуществляется структура 1, а для мезитиловых спектров ПМР - соответствует структура Ш.



Для дифеносидциклопропана предпочтительной является структура типа I (как для *цис*-, так и для *транс*-изомера).

### ВЫВОДЫ

1. Осуществлена реакция Симмонса-Смита с виниловыми эфирами в условиях, предусматривающих подавление полимеризации виниловых эфиров при взаимодействии с метиленициклодидом; показано, что реакция является общей для виниловых эфиров различного строения.

2. Осуществлено восстановление аддукта дихлоркарбена к винилфениловому эфиру алюмогидридом лития в среде формала и натрия в жидком аммиаке; показано преимущество первого метода.

3. Осуществлен синтез циклопропилвинилового эфира; изучены его некоторые химические свойства: гидролиз, поведение в реакциях диенового синтеза и полимеризация.

4. Получен аддукт феноксикарбена и винилфенилового эфира — смесь цис- и транс-изомеров дифеноксидциклопропана. Осуществлено разделение изомеров; на основании данных спектров ПМР установлено их строение, а также предпочтительная конформация.

5. Показана возможность метилирования винилфенилсульфона по реакции Симмонса-Смита. Найдены оптимальные условия для восстановления алюмогидридом лития циклопропиларилсульфонов до циклопропиларилсульфидов. Предложен новый метод синтеза винилсульфидов, состоящий в щелочном расщеплении тиоацетатов в присутствии ацетилена.

6. Установлено, что при реакции Левиной с разнообразными циклопропиловыми эфирами (включая простые, сложные, пространственно-затрудненные, непредельные эфиры, а также циклопропокси соединения полимерного характера) обра-

зуется  $\beta$ -меркурпропионовый альдегид. Способность последнего к образованию 2,4 ДНФГ позволяет применять реакцию Левиной для определения наличия циклопропокси-групп.

7. Показано, что трехчленный цикл взаимодействует с ненасыщенными группами (винильная, арильная, карбадоксильная) через эфирный атом кислорода или сульфидный атом серы. Это взаимодействие проявляется несколько слабее, чем взаимодействие двойной связи с теми же группами. Эффект взаимодействия не проявляется при наличии мостика  $SO_2$ . Подтверждена  $\pi$ -электронная природа ненасыщенности триметиленового цикла.

8. Установлено, что молекулы дивинилового эфира существуют в виде трех, а циклопропилвинилового эфира и дивинилсульфида в виде двух различных конформаций.

9. Установлено, что в силу наличия стерических препятствий молекулы мезитиловых эфиров и сульфидов не могут принимать конформацию, аналогичную молекулам фениловых эфиров и сульфидов. Молекулы мезитиловых соединений существуют в виде структур, отличающихся от фениловых соединений поворотом групп как вокруг связи  $C_{цикла}-M$ , так и вокруг связи  $M-C_{арил}$  ( $M=O, S$ ).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих сообщениях:

1. И.Ф. Шостановский, М.Р. Кулибеков, А.К. Горбань, С.М. Шостановский, *ЖОХ*, 34, 760 (1964).

2. В.Т.Алексянн, Я.М.Кимельфельд, С.М.Шостаковский, А.И.Львов, Журн.прикладной спектроскопии 2, 354 (1965).
3. С.М.Шостаковский, А.И.Львов, Я.М.Кимельфельд, Изв. АН СССР, сер.хим., 1966, 1754.
4. С.М.Шостаковский, А.В.Бобров, А.Н.Волков, Изв.АН СССР, сер.хим., 1968, 160
5. С.М.Шостаковский, Я.М.Кимельфельд, А.В.Бобров, Сб."Химия ацетилена", стр.269, изд. "Наука", Москва, 1968.
6. С.М.Шостаковский, А.В.Бобров, ХОРХ, 1967 в печати.
7. С.М.Шостаковский, М.Я.Самойлова, ДАН СССР, 1968, в печати.
8. Е.Н.Прилежаева, Н.П.Петухова, С.М.Шостаковский, Авт. свид. СССР №198331 (1966). Бюлл.изобр.№14, 18 (1967).

Отдельные части работы доложены на следующих конференциях и совещаниях:

1. Меккузовское совещание по проблеме "Теория химического строения, кинетики и реакционной способности" (Рига, май 1961г.).
  2. Всесоюзная конференция по химии ацетилена (Иркутск, октябрь 1965г.).
  3. II Всесоюзная конференция по исследованию строения и реакционной способности органических веществ физическими методами (Фрунзе, июнь 1966г.).
  4. Симпозиум "Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами" (Ленинград, апрель 1967г.).
-

Т04854 от 4.4.-68г. Заказ 242 Тираж 200  
ОКМР статуправления гор. Москвы