

В. Ю. Введенский, Е. Д. Штефан, Р. Н. Малюшенко,  
Е. В. Шилкин, Э. Н. Дерягина

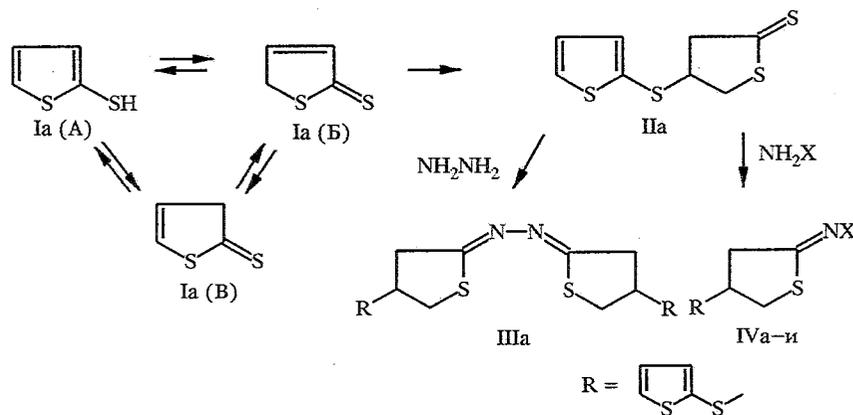
**ТАУТОМЕРИЯ И АВТОПРЕВРАЩЕНИЯ  
ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ТИОФЕНТИОЛОВ. ВЛИЯНИЕ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И МЕХАНИЗМ АВТОТИИЛИРОВАНИЯ**

Изучено влияние природы заместителя на возможность автотиилирования замещенных 2-тиофентиолов. На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов предложены возможные механизмы этой реакции, зависящие от условий ее проведения.

Ранее нами было обнаружено автотиилирование 2-тиофентиола (Ia) в димерный дитиолактон (IIa) [1—4]. В дальнейшем были получены продукты взаимодействия последнего с гидразином (IIIa), его производными (IVa—з), а также с гидроксиламином (IVи) (см. работу [5] и настоящее сообщение).

Подобно дитиолактону IIa  $\gamma$ -дитиобутиролактон образует с гидразингидратом и моногидразоном ацетона соединение типа III (V, R = H) и IV (VI, R = H, X = N=CMe<sub>2</sub>) соответственно (см. схему 1).

Схема 1

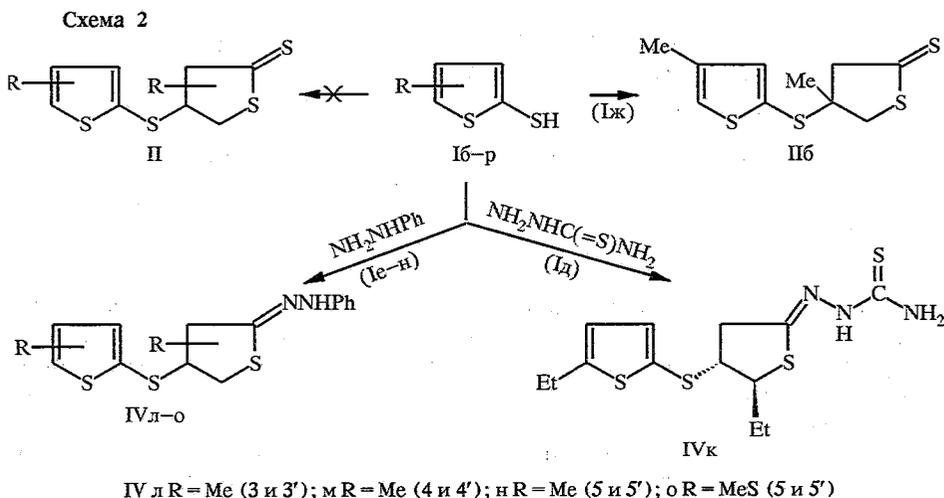


IV а X = NHPh; б X = NHEt; в X = NHPr-*i*; г X = NHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2,4; д X = NHC(=S)NH<sub>2</sub>;  
е X = NHC(=O)Ph; ж X = N=CMe<sub>2</sub>; з X = N=C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-цикло; и X = OH

Целью настоящей работы стало выяснение влияния заместителей на автотиилирование ряда замещенных тиофентиолов Iб—р в различных условиях (см. табл. 1). Методы синтеза и характеристики тиолов Iб—р приведены в табл. 2, характеристики полученных из них продуктов — в табл. 3, 4. Для обнаружения продуктов типа II и IV использовали спектры ПМР — в алифатической области спектра таких соединений обнаружены характерные сигналы протонов дитиобутиролактонного цикла (см. табл. 3 и рисунок спектра соединения IIa, приведенный в работе [1]).

Использование методов ГЖХ и ГЖХ-МС затруднительно, поскольку, как видно на примере соединения IIa, «димеры» в ходе анализа превращаются в исходные мономеры [1]. Оказалось, что кроме 4-метил-2-тиофентиола Iж, превращающегося в «димер» IIб уже при

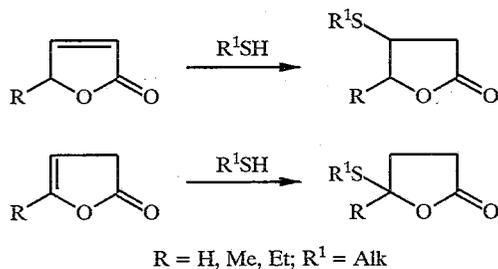
обычных условиях, остальные изученные тиолы не дают продуктов автоотилирования ни при нагревании, ни при действии катализатора. Однако при взаимодействии со стехиометрическим количеством фенолгидразина из 3-Ме-, 4-Ме-, 5-Ме- и 5-МеS-замещенных тиофентиолов Ie—и удастся получить производные димерных продуктов IVк—н соответственно в виде смеси (~15 : 85) *цис*- и *транс*-изомеров [17]. Аналогично нами из тиола Id и тиосемикарбазида было синтезировано производное IVк (см. схему 2).



Как объяснить такое влияние заместителей? Каков механизм реакции автоотилирования?

Поскольку взаимодействие тиолов с 5Н- и 3Н-фуранонами-2 имеет разную регионаправленность [17] (см. схему 3),

Схема 3



то по аналогии можно предположить, что автоотилирование по схеме 1 протекает с промежуточным участием исключительно таутомера Б (иначе можно было ожидать образования продуктов присоединения в положение 5). В принципе этот процесс может происходить по радикальному, электрофильному (катализируемому кислотами) и нуклеофильному (катализируемому основаниями) механизму.

В отсутствие катализаторов автоотилирование тиофентиолов, по-видимому, протекает по радикальному механизму. Действительно, переконденсированные и хранящиеся в вакууме образцы тиола Ia стабильны в течение многих недель, однако после разгерметизации они уже через сутки превращаются в смесь димера IIа и 2,2'-дитиенилсульфида [1], однако имеется много примеров радикального тиолирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений, инициируемого и кислородом воздуха [18].

Атака 2-тиофентиольного радикала, по-видимому, может происходить как по атому углерода в положении 4, так и по тиокарбонильной группе, что

Влияние заместителей на автоотилирование R-замещенных 2-тиофентиолов Ia—p

Тиол		Условия и результаты опытов*				
Шифр	R	20 °C	50 °C	Катализ Et <sub>3</sub> N	H <sub>2</sub> NNHPh 20 °C, 48 ч	H <sub>2</sub> NNHPh 60 °C, 1 ч
Ia	H	IIa (70...90)	IIa (70...90)	IIa (> 95)	IVa (99) [5]	
Iб	3-All	—	—	—	—	
Iв	3-Br	*2	*2	*2		
Iг	5-Cl	*2	*2	*3	*3	
Iд	5-Et	—	—	—	—	IVк (43) *4
Iе	3-Me	—	—	—	—	IVл (> 95)
Iж	4-Me	IIб (65...80)	IIб 65...80)	IIб (> 90)	IVм (> 95)	
Iз	5-Me	—	—	—	—	IVн (> 95)
Iи	5-MeS	—	—	—	—	IVо (> 95)
Iк	5-SH	—	—	—	—	—
Iл	3-Ph	—	—	—	—	—
Iм	4-Ph	—	—	—	—	—
Iн	5-Ph	—	—	—	—	—
Io	5-Het*5	—	—	—	—	—
Iп	5-Me <sub>3</sub> Si	—	—	—	Ia (96)	Iд (67) *4
Iр	5-Bu-t	—	—	—	—	—

\* Продукт (выход, %) — автоотилирование не имеет места.

\*2 Исходный тиол разлагается с выделением HNaI [6,7].

\*3 Образуется смесь дисульфидов [8].

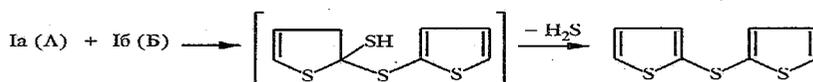
\*4 Вместо фенилгидразина использован тиосемикарбазид, указан выход продукта после перекристаллизации из метанола.

\*5 Het = 2'-тиенил.

приводит к образованию наряду с димерами IIa,б соответствующих 2,2'-дитиенилсульфидов.

$\alpha,\beta$ -Ненасыщенные лактоны легко присоединяют тиолы и при кислотном катализе [17]. Мы не проводили целенаправленных исследований реакционной способности 2-тиофентиолов в этих условиях, но неоднократно наблюдали, что при получении 2-тиофентиола IIa из 2-тиенилмагний-хлорида и серы разложение реакционной смеси избыточным количеством HCl приводит к сильному выделению сероводорода и резкому снижению выхода целевого тиола. По-видимому, в условиях кислотного катализа также стимулируется реакция по тиокарбонильному фрагменту таутомера Б (см. схему 4).

Схема 4



Метод синтеза и характеристики R-замещенных 2-тиофентиолов Id—p\*

Соединение	Метод синтеза <sup>2</sup>	T <sub>кип.</sub> , °C (мм рт. ст.)	Масс-спектр, M <sup>+</sup> , m/z (%)	Спектр ПМР, δ, м. д., КССВ (J), Гц				Выход, %
				2-SH	3-H(R)	4-H (R)	5-H (R)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Id	PhLi/S/H <sup>+</sup>	83 (13), Лит. [13] 84 (13)	144 (100)	4,32 с	7,03 д, J <sub>34</sub> = 3,5	6,81 д. т, J <sub>4CH2</sub> = 1,1	1,37 т, J = 7,5 (Me), 2,9 д. к. (CH <sub>2</sub> )	43
Ie	TMS/H <sub>2</sub> O	86 (30), Лит. [10] 86 (30)	130 (100)	3,17 с	2,27 с (Me)	6,85 д, J <sub>45</sub> = 5,3	7,17 д	100
Iж <sup>*3</sup>	PhLi/S/H <sup>+</sup>	65...67 (12), Лит. [10] 76...78 (14)	130 (100)	3,48 с	6,84 д, J <sub>35</sub> = 1,3	2,19 с (Me)	6,89 м	29
Iз <sup>*4</sup>	BuLi/S/H+	77 (20) Лит. [14] 64 (10)	130 (100)	3,45 м	6,90 д. д	6,59 м	2,43 д. д (Me)	23
Iи	TMS/H <sub>2</sub> O	102 (1) <sup>*5</sup> Лит. [10] 84 (0,4)	162 (100)	4,50 с	6,95 с	6,95 с	2,46 с (MeS)	100
Ik	TMS/H <sub>2</sub> O	85 (5) Лит. [15] 85 (5)	148 (100)	3,64 с	7,00 с	7,00 с	3,64 с (SH)	100
Il <sup>*6</sup>	BuLi/S/H+	95...105(1)	192 (100)	3,48 д. д, J <sub>SH4</sub> = 0,35, J <sub>SH5</sub> = 0,65	7,31 м (1H, p-H Ph), 7,41 м (2H, m-H Ph), 7,53...7,56 м (2H, o-H Ph)	7,12 д. д, J <sub>45</sub> = 5,5	7,28 д. д	17
Im <sup>*6</sup>	BuLi/S/H+	95...105 (1)	192 (100)	3,61 д. д, J <sub>SH3</sub> = 1,6, J <sub>SH5</sub> = 0,9	7,40 т, J <sub>35</sub> = 1,6	7,37 м (1H, p-H Ph), 7,46 м (2H, m-H Ph), 7,53...7,56 м (2H, o-H Ph)	7,38 д. д	24

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ип	BuLi/S/H <sup>+</sup>	95...105 (1)	192 (100)	4,59 с	7,18 д, J <sub>34</sub> = 3,8	7,10 д	7,3...7,7 м (Ph)	38
Io* <sup>7</sup>	PhLi/S/H <sup>+</sup> + <sup>4,8</sup> Ср. [16]	118 (1)	198 (100)	3,55 д, J <sub>4SH</sub> = 1,4	6,80 д. д, J <sub>34</sub> = 3,7	6,98 д	7,12 д. д (3'-H <sub>Net</sub> ), 7,00 д. д (4'-H <sub>Net</sub> ), 7,21 д. д (5'-H <sub>Net</sub> ), J <sub>3',4'</sub> = 3,6, J <sub>3',5'</sub> = 1,2, J <sub>4',5'</sub> = 5,1	41
Ип* <sup>9</sup>	TMS/H <sub>2</sub> O	75 (2)	188 (40,2)	3,51 д, J <sub>3SH</sub> = 1,0	7,07 д, J <sub>34</sub> = 3,4	7,03 д	0,269 с (Me <sub>3</sub> Si)	100
Ip* <sup>10</sup>	BuLi/H <sup>+</sup>	71 (2)		3,93 д, J <sub>3SH</sub> = 1,2	6,88 д, J <sub>34</sub> = 3,7	6,69 д	1,34 с ( <i>t</i> -Bu)	73

\* Характеристики тиолов Ia--г приведены в работах [1, 9, 10, 6] соответственно (см. также книгу [7]).

<sup>2</sup> BuLi/S/H<sup>+</sup>, PhLi/S/H<sup>+</sup>: продукт получен последовательной обработкой соответствующего замещенного тиофена *n*-бутил- или фениллитием, серой и HCl подобно известной методике [6]; TMS/H<sub>2</sub>O: продукт получен гидролизом соответствующего силилового эфира (см. табл. 5 и работы [11, 12]).

<sup>3</sup> Содержит 20% примеси тиола Ie; указан суммарный выход Iж + Ie.

<sup>4</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 143,84 (C-SH); 134,54 (C = C-SH); 125,75 (C = C-CH<sub>3</sub>); 121,26 (C-CH<sub>3</sub>); 15,52 (CH<sub>3</sub>).

<sup>5</sup> *n*D<sup>20</sup> = 1,6630.

<sup>6</sup> Продукт получен в виде смеси соединений Iл + Iм (Iл : Iм, 7 : 10); суммарный выход 41%.

<sup>7</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 123,7; 124,02; 124,07; 124,8; 127,9; 134,81; 136,87; 140,74. Найдено, %: С 48,26; Н 3,17; S 48,72. С<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 48,45; Н 3,05; S 48,50.

<sup>8</sup> Для предотвращения образования 5,5'-дителиола использован двухкратный избыток 2,2'-дитиенила.

<sup>9</sup> Найдено, %: С 44,42; Н 6,37; S 34,02; Si 15,17. С<sub>7</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>Si. Вычислено, %: С 44,63; Н 6,42; S 34,04; Si 14,91.

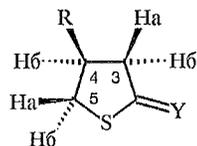
<sup>10</sup> Найдено, %: С 56,93; Н 6,94; S 37,02. С<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 56,77; Н 7,02; S 37,21.

Характеристика производных тетрагидротиофена IVб—о, V, VI

Соединение	Название	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				M <sup>+</sup>	T <sub>пл</sub> , °C
		C	H	N	S		C	H	N	S		
IVб	4-(4-Метил-2-тиенилтио)-4-метилтетрагидротиофен-2-тион	45,97	4,53	—	49,34	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	46,12	4,64	—	49,24	260	*
IVа	Азиноди-[4-(2-тиенилтио)-2-тетрагидротиофен]	44,67	3,70	6,48	44,91	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	44,83	3,76	6,53	44,87	—	179...180
IVв	4-(2-Тиенилтио)-2-этил-гидразонотетрагидротиофен	46,32	5,38	10,81	37,45	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	46,48	5,46	10,84	37,22	258	*
IVв	4-(2-Тиенилтио)-2-изопропил-гидразонотетрагидротиофен	48,29	5,75	10,15	35,43	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	48,50	5,92	10,28	35,30	272	*
IVг	4-(2-Тиенилтио)-2-(2,4-динитро-фенил) гидразонотетрагидротиофен	42,23	2,95	13,98	24,37	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	42,41	3,05	14,13	24,26	—	138...140
IVд	4-(2-Тиенилтио)-2-тиосеми-карбазонотетрагидротиофен	37,15	3,75	14,43	44,38	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	37,35	3,83	14,52	44,31	—	140...142
IVе	4-(2-Тиенилтио)-2-бензоилгидразонотетрагидротиофен	53,65	4,10	8,23	28,85	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>3</sub>	53,87	4,22	8,38	28,76	—	76...78
IVж	2-(N'-Изопропилиденгидразино)-4-(2-тиенилтио)тетрагидротиофен	48,75	5,02	10,23	35,64	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	48,86	5,22	10,36	35,57	270	*
IVз	2-(N'-Циклопропилиденгидразино)-4-(2-тиенилтио)тетрагидротиофен	52,54	5,33	9,35	32,53	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	52,67	5,44	9,45	32,44	296	*
IVи	2-Оксимино-4-(2-тиенилтио)тетрагидротиофен	41,43	3,78	5,98	41,73	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NOS <sub>3</sub>	41,53	3,92	6,05	41,57	231	119...120

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IVк	4-(5-Этил-2-тиенилтио)-2-тиосемикарбазоно-5-этилтетрагидротиофен	45,10	5,44	11,85	37,39	$C_{13}H_{19}N_3S_4$	45,19	5,54	12,16	37,11	—	168...170
IVл	4-(3-Метил-2-тиенилтио)-2-фенилгидразоно-3-метилтетрагидротиофен	57,25	5,77	8,20	28,63	$C_{16}H_{18}N_2S_3$	57,45	5,42	8,37	28,75		*
IVм	4-(4-Метил-2-тиенилтио)-2-фенилгидразоно-4-метилтетрагидротиофен	57,20	5,30	8,15	28,45	$C_{16}H_{18}N_2S_3$	57,45	5,42	8,37	28,75		*
IVн	4-(5-Метил-2-тиенилтио)-2-фенилгидразоно-5-метилтетрагидротиофен	57,29	5,77	8,29	28,61	$C_{16}H_{18}N_2S_3$	57,45	5,42	8,37	28,75		*
IVо	4-(5-Метилтио-2-тиенилтио)-2-фенилгидразоно-5-метилтиотетрагидротиофен	48,15	4,98	6,99	40,25	$C_{16}H_{18}N_2S_5$	48,21	4,55	7,03	40,21		*
IVп	4-(3-Метил-2-тиенилтио)-2-фенилгидразоно-4-метилтетрагидротиофен	57,03	5,81	8,31	28,79	$C_{16}H_{18}N_2S_3$	57,45	5,42	8,37	28,75		*
V	Азиноди (2-тетрагидротиофен)	47,85	6,15	13,93	32,30	$C_8H_{12}N_2S_2$	47,97	6,04	13,98	32,01	200	195...197
VI	2-(N'-Изопропилиденгидразино)тетрагидротиофен	53,79	7,73	17,84	20,63	$C_7H_{12}N_2S$	53,81	7,74	17,93	20,52	156	*

\* Вязкое масло; (-) масс-спектр получить не удалось из-за низкой летучести образца.

Спектры ПМР,  $\delta$ , м. д., КССВ ( $J$ , Гц, ср. [17]) производных тетрагидротиофена\* (см. схемы 1, 2)

Соединение	R <sup>2</sup>	3-H(R)a	3-H(R)б	4-H(R)б	5-H(R)a	5-H(R)б	J <sub>3a3б</sub>	J <sub>3a4б</sub>	J <sub>3б4б</sub>	J <sub>5a5б</sub>	J <sub>4б5a</sub>	J <sub>4б5б</sub>	Y
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IIб	6,8 д; 7,1 д. к (2H <sub>Het</sub> ); 2,26 д, J = 1,2 (3H, Me)	3,02 д	3,21 д	1,58 с (3H, Me)	3,45 д	3,84 д	-17,8	0,0	0,0	-11,7	0,0	0,0	
IIIa	7,00 д. д; 7,17 д. д; 7,41 д. д (6H <sub>Het</sub> )	2,79 д. д	3,11 м	3,66 м	3,11 м	3,27 д. д	-16,0	9,6	—* <sup>4</sup>	-11,0	—	6,0	
IVб <sup>*3</sup>	7,10 д. д; 7,27 д. д; 7,64 д. д (3H <sub>Het</sub> )	2,61 д. д	3,10...3,30 м	3,73 м	3,10...3,30 м	3,46 д. д	-15,5	8,5	—	-11,0	—	5,5	1,08 т (3H, Me); 2,62 к (CH <sub>2</sub> ); 4,20 уш. с (NH)
IVв	7,10 д. д; 7,27 д. д; 7,64 д. д (3H <sub>Het</sub> )	2,60 д. д	2,93 д. д	3,73 м	3,16 д. д	3,45 д. д	-15,5	9,5	6,5	-11,4	7,2	5,5	1,08 д (3H, Me); 3,30 м (CH); 4,15 уш. с (NH)
IVг	7,15 д. д; 7,34 д. д; 7,70 д. д (3H <sub>Het</sub> )	2,98 д. д	3,33 д. д	4,04 м	3,50 д. д	3,83 д. д	-16,2	7,0	6,2	-11,5	6,3	5,3	7,85 (o-H Ph); 8,4 и 8,99 (2m-H Ph); 10,45 уш. с (NH)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IVд	7,12 д. д; 7,31 д. д; 7,67 д. д (3H <sub>Net</sub> )	2,79 д. д	3,11 д. д.	3,92 м	3,38 д. д	3,69 д. д	-16,0	7,5	6,1	-11,5	6,8	5,3	7,42 уш. с (NH <sub>2</sub> ); 8,35 уш. с (NH)
IVe* <sup>5</sup>	7,02 д. д; 7,20 д. д; 7,76 д. д (3H <sub>Net</sub> )	2,88 д. д	3,20...3,35 м	3,70 м	3,20...3,35 м	3,52 д. д	-16,0	9,5	—	-10,5	—	6,5	7,4...7,5 м (5H Ph); 8,19 уш. с (NH)
IVж	7,10 д. д; 7,27 д. д; 7,63 д. д (3H <sub>Net</sub> )	2,73 д. д	3,00...3,20 м	3,80 м	3,00...3,20 м	3,35 д. д	-16,5	8,5	—	-11,5	—	5,5	1,94 с (3H, Me); 1,96 с (3H, Me)
IVз	7,12 д. д; 7,29 д. д; 7,66 д. д (3H <sub>Net</sub> )	2,73 д. д	3,00...3,15 м	3,83 м	3,00...3,15 м	3,37 д. д	-16,5	8,5	—	-11,5	—	5,5	1,74 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ; 2,05 м (4H, CH <sub>2</sub> C=)
IVи	7,11 д. д; 7,29 д. д; 7,65 д. д (3H <sub>Net</sub> )	2,64 д. д	2,97 д. д	3,79 м	3,09 д. д	3,38 д. д	-15,4	7,8	5,9	-11,4	7,2	5,4	10,02 с (NOH)
IVк	6,84 д. т; 7,12 д (2H <sub>Net</sub> ); 1,28 т, J = 7,4 (3H, Me); 2,85 д. к, J = 1,1 (2H, CH <sub>2</sub> ); J <sub>34</sub> = 4,1	2,85 д. д	3,14 д. д	3,46 д. д. д	3,71 д. д. д	1,03 т (Me) J = 7,4; 1,71 д. д. к; 2,21 д. д. к CH <sub>2</sub> , gem J <sub>CH2</sub> = 14,7	-16,0	8,9	6,2	9,3	7,7	0,0	7,40 уш. с (NH <sub>2</sub> ), 7,94 уш. с (NH)
IVл	6,76 д; 7,26 д; (2H <sub>Net</sub> ); 2,25 с (3H, Me)	2,61 м	1,42 д (3H, Me)	2,92 м	3,09 т	3,28 д. д	6,5	8,5	0,0	-11,0	10,9	6,0	6,34 уш. с (NH); 6,80...7,24 м (5H Ph)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IVм	6,80...7,40 м (2H <sub>Нет</sub> ); 2,25 д; J = 0,5 (3H, Me)	2,80 д	3,01 д	1,54 с (3H, Me)	3,16 д	3,47 д	-15,5	0,0	0,0	-11,4	0,0	0,0	6,37 уш. с (NH); 6,80...7,40 м (5H Ph)
IVн	6,70...7,20 м (2H <sub>Нет</sub> ); 2,47 д; J = 1,2 (3H, Me)	2,90...3,30 м	2,90...3,30 м	2,90...3,30 м	3,69 д. к	1,54 д (3H, Me)	—	—	—	6,6	7,2	0,0	6,70...7,20 м (5H Ph); 7,42 уш. с (NH)
IVо	6,60...7,60 м (2H <sub>Нет</sub> ); 2,45 с (MeS)	2,96 д. д	3,37 д. д	3,58 м	4,64 д	2,15 с (3H, MeS)	-15,6	6,7	6,4	0,0	5,8	6,4	6,35 уш. с (NH); 6,60...7,60 м (5H Ph)
IVп	6,80...7,40 м (2H <sub>Нет</sub> ); 2,34 д; J = 1,0 (3H, Me)	2,80 д	2,98 д	1,54 с (3H, Me)	3,19 д	3,50 д	-15,5	0,0	0,0	-11,4	0,0	0,0	6,34 уш. с (NH); 6,80...7,40 м (5H Ph)
V	2,08 м (2H, 4-H <sub>a</sub> )	2,68	2,68	2,08 м	3,06	3,06	0,0	7,0	7,0	0,0	6,5	6,5	
VI	2,08 м (1H, 4-H <sub>a</sub> )	2,67 т	2,67 т	2,08 м	3,05 т	3,05 т	0,0	7,0	7,0	0,0	6,5	6,5	1,92 с (3H, Me); 1,94 с (3H, Me)

\* У симметричных соединений IIIа, V сигналы протонов одинаковых фрагментов, связанных мостиком =N—N=, равноценны.

<sup>2</sup> R = H/R'-тиенил-2 (Нет); КССВ протонов Нет имеют обычные значения: 5,3; 3,5; 1,2.

<sup>3</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 18,41; 24,80; 37,51; 41,25; 49,59; 128,84; 131,28; 132,15; 137,05; 164,88; 169,38.

<sup>4</sup> Здесь и в других случаях КССВ измерить не удалось из-за сложной мультиплетности сигнала.

<sup>5</sup> Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 38,82; 41,43; 48,43; 126,68; 127,82; 128,38; 129,34; 131,38; 131,53; 132,37; 132,62; 136,50; 168,27.

В присутствии же каталитического количества триэтиламина тиофентиол Ia превращается в димер IIa практически мгновенно и количественно. В этом случае логично предположить, что реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения.

Интересно отметить, что в момент добавления триэтиламина реакционная смесь приобретает ярко-розовую окраску, сменяющуюся через несколько секунд оранжевой, присущей соединению IIa. Этот эффект, вероятно, имеет следующее объяснение. Переход формы A соединения Ia в форму B, подобно таутомерным превращениям гидрокситиофенов, является сравнительно медленным процессом, эффективно катализируемым третичными аминами [7, 19]. В отсутствие катализатора (в радикальных условиях) процесс димеризации лимитируется образованием таутомера B. При добавлении триэтиламина мгновенно устанавливается равновесие между формами A, B и B, причем форма B, вероятно, и имеет розовую окраску благодаря присутствию в молекуле системы сопряженных кратных связей. Далее происходит сравнительно медленное присоединение таутомера A к таутомеру B, которое и лимитирует процесс в условиях основного катализа.

Появление такой же розовой окраски при вакуумной перегонке тиофентиола рассматривается в работе [1]: поскольку его образцы всегда содержат большее или меньшее количество димера IIa, то перегонка, особенно в ее завершающей фазе, является термическим разложением этого димера до тиола Ia (A) и тиона Ia (B). Повышенная концентрация формы B, не успевшей претерпеть таутомерное превращение, и является причиной окрашивания. Похожие цветовые эффекты наблюдались и при работе с 2-тиофенселенолом [20, 21].

Мы пытались зафиксировать таутомерные тионные формы B и B соединений Ia—r с помощью спектров ПМР (использовали растворители различной полярности, варьирование температуры, добавки кислотных и основных катализаторов). Поскольку потенциальный 2-гидрокси-5-меркаптотиофен существует в виде таутомерного ему дитиоантарного ангидрида [22], можно было ожидать повышенного содержания тионных форм и для 2,5-тиофендитиола Ik. Однако все исследованные соединения Ia—r оказались чистыми тиолами. Но это не противоречит предположению об участии тионных форм в реакциях автогилирования, а лишь

Таблица 5

Квантово-химический расчет зарядов на атоме C<sub>(4)</sub> (Z<sub>4</sub>) тионной формы B R-замещенных 2-тиофентиолов I и атоме серы (Z<sub>S</sub>) соответствующего тиолят-аниона методами PM3, AM1 и MINDO/3

R	PM3		AM1		MINDO/3	
	Z <sub>4</sub>	Z <sub>S</sub>	Z <sub>4</sub>	Z <sub>S</sub>	Z <sub>4</sub>	Z <sub>S</sub>
4-Me	-0,0624	-0,5680	-0,0656	-0,5195	0,0774	-0,7055
H	-0,0918	-0,5661	-0,1302	-0,5193	0,0707	-0,7144
5-Me	-0,0958	-0,5616	-0,1303	-0,5116	0,0648	-0,7041
5-MeS	-0,1003	-0,5118	-0,1360	-0,4651	0,0634	-0,6764
3-Me	-0,1050	-0,5588	-0,1396	-0,5085	0,0520	-0,6957
5-Cl	-0,1167	-0,5390	-0,1415	-0,4858		
5-Ph	-0,0911	-0,5174	-0,1286	-0,4481	0,0647	-0,6877
3-Ph	-0,1118	-0,5097	-0,1272	-0,4568	0,0410	-0,6734
4-Ph	-0,0045	-0,5517	-0,0196	-0,5000	0,0900	-0,6934

Метод синтеза и характеристики 2-(триметилсилилтио)тиофенов VII, VIIIа—е

Соединение	Название	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Метод синтеза*	$T_{\text{кип}}^{\circ\text{C}}$ (мм рт. ст.) [ $T_{\text{пл}}^{\circ\text{C}}$ ]	$n_D^{23}$	$M^+, m/z$ (%)	Спектр ПМР, $\delta$ , м. д., КССВ (J, Гц)				Выход, %
			C	H	S	Si					2-SSiMe <sub>3</sub> с	3-H(R)	4-H(R)	5-H(R)	
VII	2,5-Бис(триметилсилилтио)тиофен	$C_{10}H_{20}S_3Si_2$	<u>40,72</u> 41,05	<u>6,73</u> 6,89	<u>34,07</u> 32,87	<u>18,48</u> 19,20	Na/ГМДС [15]	103(1) [23...25]	1,5790	292(22)	0,30	6,90 с	6,90 с	0,30 с (Me <sub>3</sub> SiS)	50
VIIIа	2-(Триметилсилилтио)тиофен	$C_7H_{12}S_2Si$	<u>44,16</u> 44,63	<u>6,47</u> 6,42	<u>33,68</u> 34,04	<u>14,75</u> 14,91	См. схему 5	103(20)		188(23)	0,29	6,90...7,02, $J_{34} = 3,4$ м	6,90...7,02 м	7,20 д. д, $J_{35} = 1,5$ , $J_{45} = 5,2$	98
VIIIб	2-Триметилсилилтио-3-бромтиофен	$C_7H_{11}BrS_2Si$	<u>31,19</u> 31,46	<u>4,21</u> 4,05	<u>23,79</u> 24,12	<u>10,42</u> 10,51	PhLi/S/ TMXC	95(1,5)	$1,5753$ , $d_4^{23} =$ $1,353$	267(27)	0,33		6,96 д; $J_{45} = 5,6$	7,19 д	22
VIIIв	2-Триметилсилилтио-3-метилтиофен	$C_8H_{14}S_2Si$	<u>47,01</u> 47,47	<u>7,01</u> 6,97	<u>31,37</u> 31,68	<u>13,74</u> 13,88	Mg/S/H <sup>+</sup> / ГМДС [10]	74...76 (5)	1,5410	202(21)	0,29	2,21 с (Me)	6,84 д	7,10 д	12
VIIIг	2-Триметилсилилтио-4-метилтиофен	$C_8H_{14}S_2Si$	<u>46,95</u> 47,47	<u>7,11</u> 6,97	<u>31,47</u> 31,68	<u>13,58</u> 13,88	PhLi/S/ TMXC	81(3,5)		202(23)	0,30	6,77 м	2,19 с (Me)	6,77 м	39
VIIIд	2-Триметилсилилтио-5-метилтиофен	$C_8H_{14}S_3Si$	<u>40,62</u> 40,98	<u>5,81</u> 6,02	<u>42,66</u> 41,02	<u>10,90</u> 11,98	PhLi/S/ TMXC	127(2)		234(16)	0,30	6,89 д; $J_{34} = 3,7$	6,97 д	2,47 с (MeS)	65
VIIIе	2-Триметилсилилтио-5-триметилсилилтиофен	$C_{10}H_{20}S_2Si_2$	<u>45,96</u> 46,10	<u>7,61</u> 7,74	<u>25,49</u> 24,61	<u>20,46</u> 21,56	PhLi/S/ TMXC	82(2) [31,5]		260(14)	0,29	7,04 д, $J_{34} = 3,4$	6,98 д	0,27 с (Me <sub>3</sub> Si)	63

\* PhLi/S/TMXC: последовательная обработка соответствующего тиофена фениллитием, серой и триметилхлорсиланом (см. работы [11, 12]); Mg/S/H<sup>+</sup>/ГМДС и Na/ГМДС: как в указанных работах с последующим кипячением органического экстракта высушенного MgSO<sub>4</sub> с избытком гексаметилдисилазана.

свидетельствует об их низком (ниже порога чувствительности ПМР) содержании в равновесных смесях (см. ссылки в работах [1, 4]).

По имеющимся в литературе сведениям, влияние заместителей при двойной связи на процесс тиолирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений в условиях основного катализа аналогично влиянию заместителей в положениях 3 и 4 тиофенового кольца на процесс димеризации 2-тиофентиолов. Так, метилметакрилат тиолируется намного хуже, чем метилакрилат [23], а введение метильной группы в положение 3 тиофенового кольца препятствует автотиолированию тиола Ie по сравнению с его незамещенным аналогом Ia. Метильная группа в положении 4 соединения Iж не оказывает существенного влияния на процесс димеризации, аналогично этилакрилат и этилкротонат тиолируются одинаково легко [24].

Ингибирующее влияние метильной группы в положении 3, очевидно, можно объяснить тем, что она повышает заряд на атакуемом атоме углерода за счет эффекта сопряжения, что подтверждается полуэмпирическими квантово-химическими расчетами (табл. 5).

В рамках такого подхода находит объяснение и ингибирующее влияние групп Me и MeS в положении 5, которые также повышают заряд на атоме C, но уже только за счет индукционных эффектов. Кроме того, в случае 5-метилтиопроизводного Iи может также сказываться заметное снижение

Таблица 7

Квантово-химический расчет относительных стабильностей таутомерных форм типа А, Б, В R-замещенных 2-тиофентиолов I и аналогично замещенных потенциальных 2-гидрокситиофенов IX\*

Метод расчета АМ1					Метод расчета РМЗ				
R	$\Delta\Delta_{\text{HБ-В}}$ , ккал		$\Delta\Delta_{\text{HБ-А}}$ , ккал		R	$\Delta\Delta_{\text{HБ-В}}$ , ккал		$\Delta\Delta_{\text{HБ-А}}$ , ккал	
	IX	I	IX	I		IX	I	IX	I
3-Ph	-3,58	-1,94	12,99	-1,93	3-Me	-4,29	-2,33	19,11	3,99
3-Me	-2,52	-0,86	11,66	-0,30	3-All	-4,65	-2,22	19,01	2,98
3-All	-2,75	-0,43	11,62	0,49	3-Ph	-2,52	-2,02	21,99	2,75
3-Br	-2,11	-0,34	13,39	-3,47	3-Cl	-3,26	-1,50	19,93	2,81
3-Cl	-1,63	-0,02	13,28	-2,59	4-Me	-0,10	2,33	17,74	4,64
4-Ph	1,19	2,58	11,00	-0,35	4-Ph	-0,29	2,52	17,86	5,06
4-Me	0,93	2,80	10,42	0,29	H	0,17	2,53	18,49	4,10
H	1,04	2,97	11,08	-0,31	4-Cl	0,16	2,79	18,67	3,46
4-Cl	1,48	3,52	11,57	-1,23	3-Br	3,52	4,99	19,98	2,59
5-Cl	4,14	6,03	14,44	-4,05	5-Cl	3,81	6,01	22,17	1,32
5-Me	4,43	6,23	14,14	-3,29	5-Me	4,38	6,62	22,31	1,10
5-Ph	5,34	7,23	15,69	-5,20	5-Ph	4,59	6,79	23,02	-0,41
5-SH	7,73	8,65	18,21	-8,28	5-SH	5,67	9,12	24,68	-1,65
5-MeS	6,65	8,71	18,52	-8,56	5-MeS	5,65	9,21	25,29	-3,07

\* Под формами А, Б и В для соединений IX подразумеваются гидрокси- и оксоформы, аналогичные таутомерным формам А, Б и В 2-тиофентиола Ia.

отрицательного заряда на атакующем анионе\*. К сожалению, такие простые рассуждения оказываются неприменимыми в случае фенильных заместителей, а инертность 4-фенил-2-тиофентиола в реакции автотиолирования нельзя считать неожиданной, так как в тех же условиях, что и акрилаты и кротонаты, этиловый эфир коричной кислоты не тиолируется [23, 24].

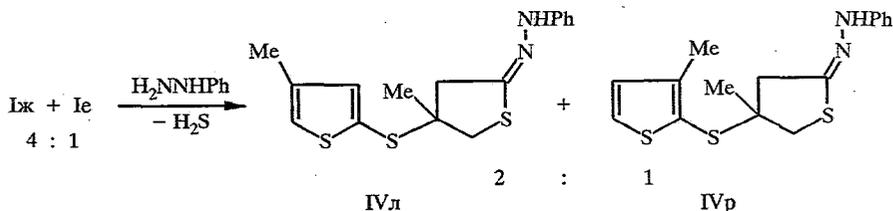
Нами получены данные об инертности 5-фенилтиофен-2-тиола *Ин* в реакциях автотиолирования, однако в статье [16] был описан четырехстадийный синтез 5-меркапто-2,2'-бифиофена *Io* и сообщалось о столь легкой «димеризации» этого соединения, что для съемки его спектра ЯМР пришлось добавлять к образцу триэтиламин (вероятно, в значительном мольном избытке [16, 25]), вызывающий превращение димера в мономер. Какие-либо характеристики указанного димера в работе [16] не приведены. Поскольку фенильный и 2-тиенильный заместители весьма схожи, эти данные явно противоречат нашим результатам. Мы синтезировали тиол *Io* из 2,2'-дитиенила в одну стадию по стандартной литийорганической методике и подробно охарактеризовали его (см. табл. 2). Найденные нами и приведенные в работе [16] параметры ПМР этого соединения близки, но, по нашим данным, тиол *Io*, как и его фенильный аналог *Ин*, не способен к автотиолированию в изученных условиях (см. табл. 1). Причина такого противоречия остается невыясненной\*\*.

Различные побочные реакции могут служить объяснением того, что не были получены димерные производные тиолов *Иб*—г,п. Так, галогенсодержащие тиолы *Ив*,г малоустойчивы и самопроизвольно разлагаются с выделением  $\text{HNaI}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [6, 7, 8]. В присутствии же стехиометрического количества триэтиламина или фенилгидразина 5-хлор-2-тиофентиол *Иг* превращается в смесь дисульфидов [8]. Для 3-аллил-2-тиофентиола *Иб* более предпочтительной, нежели «димеризация», оказывается внутримолекулярная циклизация и переаллилирование [9, 26, 27].

5-Триметилсилил-2-тиофентиол *Ип* нам удалось синтезировать с количественным выходом лишь через его триметилсилиловый эфир (VII) (см. табл. 6)\*\*<sup>3</sup>, полученный действием на 2-триметилсилилтиофен литийорганического соединения  $\text{RLi}$  и серы (при  $\text{R} = \text{Bu}$  выход эфира VII составил 85%,  $\text{R} = \text{Ph}$  — 63%). При использовании же традиционных методов, предполагающих разложение реакционной смеси кислотой, получался исключительно 2-тиофентиол *Иа* (см. схему 5).

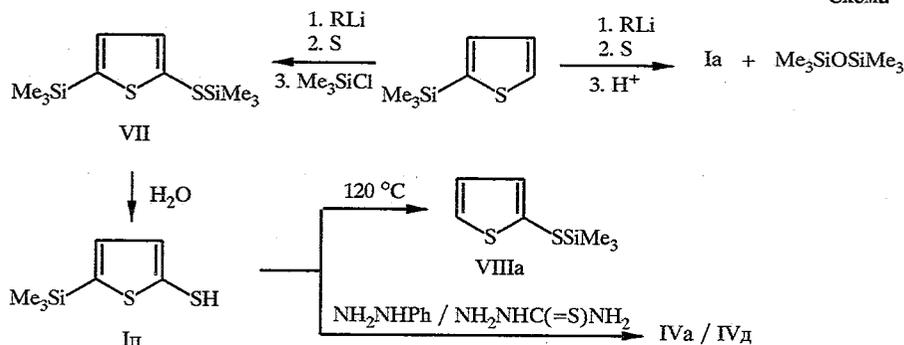
Тиол *Ип*, стабильный при комнатной температуре, количественно перегруппировывается в 2-(триметилсилилтио)тиофен (VIIIa) за 3 ч при 120 °С. По-видимому, эта реакция протекает межмолекулярно и может быть названа «автокаталитическим протодесилированием». Взаимодействие

\* Хорошей иллюстрацией различной реакционной способности 3- и 4-метил-2-тиофентиолов *Ие*,*ж* служит образование производного «смешанного» димера ( $\text{IVp} = \text{Ие} + \text{Иж}$ ) в реакции с фенилгидразином. При этом в условиях конкурирующих реакций из тиола *Ие* димер не образуется вовсе.



\*\* В работе [16] для очистки целевого тиола применяли флеш-хроматографию на силикагеле; нами была использована перегонка в вакууме.

\*\*<sup>3</sup> Тиолы *Иб* [27] и *Ив*,*е*,*и*,*к* также оказалось удобнее получать из соответствующих силиловых эфиров.



тиола II с фенилгидразином или с тиосемикарбазидом (в кипящем метаноле) также протекает с потерей триметилсилильной группы, но при этом образуются соответственно фенилгидразон IVa и тиосемикарбазон IVd димерной формы незамещенного 2-тиофентиола IIa. Небольшие жесткие молекулы гетероаренхалькогенолов являются удобными объектами для квантово-химического исследования. Мы провели расчет относительных стабильностей (ОС) [28] таутомерных форм типа Б и В замещенных 2-гидрокси (IX)- и 2-меркаптотиофенов методами AM1 и PM3. Результаты расчетов (см. табл. 7) указывают на несомненную предпочтительность тиольной формы в случае 2-тиофентиолов и на близость величин  $\Delta H$  образования всех трех таутомерных форм в случае 2-гидрокси тиофенов, что соответствует экспериментальным данным [7]. Влияние заместителей на величины ОС для гидрокси- и меркаптотиофенов оказывается одинаковым и качественно вполне соответствует эмпирическим данным, полученным для гидрокси тиофенов: заместители в положениях 3 и 4 стабилизируют форму типа Б, в положении 5 типа В.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР получены для растворов в  $\text{CDCl}_3$  (спектры соединений IVб, в, ж—к, н и VI сняты в дейтероацетоне) на приборе Varian VXR-500, 500 МГц или Bruker WP-200 SY, 200 МГц, хромато-масс-спектры — на приборе LKB-2091, 70 эВ, капиллярная колонка, 25 м, SE-30, 135...240 °С (8 град/мин) или при прямом вводе образца (соединения IIб, IVб, в, ж—и, V, VI).

Квантово-химические расчеты выполнены на приборе IBM PC 486 DX4-100 при помощи программы МОРАС 6.0. Для ввода структур и их первичной оптимизации использовали PC Model 3.2. Полная оптимизация геометрии проводилась тем же методом, что и расчет электронной структуры.

Исходные 3-метил-, 2- и 3-фенилтиофены и 2,2'-дитиенил для синтеза тиолов II—o получены реакцией Гриньяра—Вюрца [катализатор  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ ] [29].

2-трет-Бутилтиофен для синтеза тиола IIр любезно предоставлен профессором Л. И. Беленьким.

$\gamma$ -Дитиобутиролактон синтезировали с выходом 17% кипячением  $\gamma$ -бутиролактона с двухкратным избытком  $\text{P}_2\text{S}_5$  в диоксане.

2-Тиофентиол Ia получали из 2-тиенилмагнийхлорида и серы по модифицированной методике работы [1] (органический слой дополнительно экстрагировали водной щелочью и снова подкисляли, все операции проводили в атмосфере аргона), что увеличило выход до 89% (лит. 45% [1]). Тиолы IIб—р синтезировали с использованием традиционных металлоорганических методик (см. ссылки в табл. 4) или, как описано нами ранее [11, 12, 20], гидролизом соответствующих триметилсилиловых эфиров (табл. 5).

«Димер» IIб самопроизвольно образуется при стоянии тиола IIж. Гидразоны IVб, в, ж, з, д—п получали при нагревании смеси соответствующего тиола и гидразина в мольном соотношении 2 : 1 (без растворителя) до прекращения выделения  $\text{H}_2\text{S}$  (см. табл. 1 и работу [5]) и изучали без дополнительной очистки. Подобно получено и соединение VI.

Азины IIIа и V, 2,4-динитрофенилгидразон IVг, бензоилгидразон IVе, тиосемикарбазоны IVд,к и оксим IVи получены при кипячении тиола Ia или  $\gamma$ -дифтиобутиролактона с эквимольным количеством соответствующего гидразина, тиосемикарбазида или гидросиламина в метаноле до прекращения выделения  $H_2S$  (3...4 ч, в случае соединения IVг — 48 ч) и дополнительно перекристаллизованы из смеси метанола с тетрагидрофураном (см. табл. 3, 4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08837).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Введенский В. Ю., Зинченко С. В., Шкарупа Т. А., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // ДАН. — 1989. — Т. 305. — С. 624.
2. Ponticello G. S., Habecker C. N., Varga S. L., Pitzzenberger S. M. // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 3223.
3. Ульев М. В., Штефан Е. Д., Введенский В. Ю. // Успехи химии. — 1991. — Т. 60. — С. 2528.
4. Штефан Е. Д., Введенский В. Ю. // Успехи химии. — 1996. — Т. 65. — С. 326.
5. Введенский В. Ю., Шкарупа Т. А., Зинченко С. В., Жникин А. Р., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 2237.
6. Jones E., Moodie I. M. // Tetrahedron. — 1965. — Vol. 21. — P. 1333.
7. Thiophene and Its Derivatives. P. 3 /Ed. Gronowitz S. — New York etc.: Intersci. Publ., 1986. — Ch. I. — P. 40.
8. Введенский В. Ю., Штефан Е. Д., Ульев М. В., Жникин А. Р., Шкарупа Т. А., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28. — С. 212.
9. Анисимов А. В., Ионова В. Ф., Викторова В. А. // ХГС. — 1978. — № 2. — С. 186.
10. Gronowitz S., Mozes P., Hornfeldt A.-B. // Ark. Kemi. — 1961. — Vol. 17. — P. 237.
11. Vvedensky V. Yu., Shtefan E. D., Ulyev M. V., Deryagina E. N., Voronkov M. G. // Sulfur Lett. — 1994. — Vol. 17. — P. 257.
12. Введенский В. Ю., Штефан Е. Д., Малюшенко Р. Н., Дерягина Э. Н. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 891.
13. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А., Кирмалова М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1960. — № 9. — С. 1696.
14. Gronowitz S., Hoffman R. A. // Ark. Kemi. — 1960. — Vol. 15. — P. 499.
15. Гольдфарб Я. Л., Калик М. А. // ХГС. — 1968. — № 5. — С. 788.
16. Purcell S. T., Garcia N., Binh V. T., Jones L., Tour J. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1994. — Vol. 116. — P. 11985.
17. Ducher S., Michet A. // Bull. Soc. Chim. Fr. — 1973. — N 3. (Pt. 2) — P. 1037.
18. Прилежаева Е. Н., Шостаковский М. Ф. // Успехи химии. — 1963. — Т. 32. — С. 897.
19. Gronowitz S. // ХГС. — 1994. — № 11/12. — С. 1445.
20. Введенский В. Ю., Зинченко С. В., Штефан Е. Д., Ульев М. В., Жникин А. Р., Шкарупа Т. А., Дерягина Э. Н. // ДАН. — 1991. — Т. 320. — С. 96.
21. Vvedensky V. Yu., Zinchenko S. V., Shtefan E. D., Ulyev M. V., Zhnikin A. R., Shkarupa T. A., Deryagina E. N. // Sulfur Lett. — 1992. — Vol. 14. — P. 129.
22. Jakobsen H. J., Larsen E. N., Lawesson S.-O. // Tetrahedron. — 1963. — Vol. 19. — P. 1867.
23. Gershbein L. L., Hurd Ch. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1947. — Vol. 69. — P. 241.
24. Ruhlmann K., Heuchel D., Schrapler U., Gramer D. // J. prakt. Chem. — 1960. — Bd 11. — S. 40.
25. Tour J. M., Jones II L. R., Pearson D. L., Lamba J. J. S., Burgin T. P., Whitesides G. M., Allara D. L., Parikh A. N., Atre S. V. // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117. — P. 9529.
26. Анисимов А. В., Викторова Е. А., Данилова Т. А. // Молекулярные перегруппировки сероорганических соединений. — М.: Изд-во МГУ, 1989. — С. 67.
27. Vvedensky V. Yu., Shtefan E. D., Malyushenko R. N., Deryagina E. N. // Sulfur Lett. — 1995. — Vol. 18(4). — P. 173.
28. Katritzky A. R., Szafran M., Stevens J. // J. Mol. Struct. (Theochem). — 1989. — Vol. 184. — P. 179.
29. Tamao K., Kodama S., Nakajima I., Kumada M., Minato A., Suzuki K. // Tetrahedron. — 1982. — Vol. 38. — P. 3347.