

# АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11  
МОСКВА

НОЯБРЬ — 1986

ТОМ LV

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.541.124 : 547.313 : 541.48

## НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В β-ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЛЯХ ИМИНИЯ

*Усов В. А., Тимохина Л. В., Воронков М. Г.*

Систематизированы и обобщены данные о гидролизе, аминолизе, гидротиолизе и цианолизе β-гетерофункциональных α, β-ненасыщенных алифатических и циклических солей иминия. Обсуждается направление атаки нуклеофила на два С-электрофильных центра этих соединений.

Библиография — 81 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

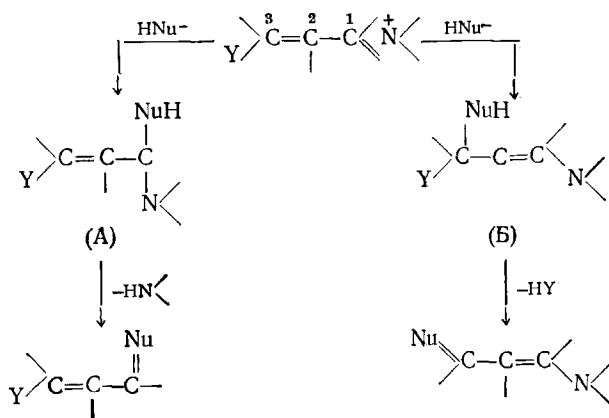
I. Введение	1761
II. β-Гидрокси- и β-алкоксизамещенные соли иминия	1762
III. β-Меркапто- и β-алкилтиозамещенные соли иминия	1770
IV. β-Галогензамещенные соли иминия	1774
V. β-Аминозамещенные соли иминия	1779
VI. Квантовохимический анализ нуклеофильного замещения в 3-алкокси- и 3-алкилтиозамещенных солях 2-циклогексен-1-иминия	1782

### I. ВВЕДЕНИЕ

Разносторонняя и высокая реакционная способность соединений, содержащих группировку  $Y-C(=C=N^+)$  (Y=HO, RO, SH, Hal),

представляет значительный теоретический и практический интерес. Однако монографии и обзоры, посвященные химии таких соединений, до сих пор отсутствуют. Имеются лишь отдельные публикации, обобщающие методы синтеза и свойства некоторых представителей этого класса веществ [1 (с. 183), 2]. В данном обзоре рассмотрены имеющиеся немногочисленные синтетические работы, связанные с нуклеофильным замещением в β-гетерофункциональных α,β-ненасыщенных солях иминия, обсуждены (насколько это позволяют полученные данные) некоторые теоретические аспекты этих реакций, а также сделана попытка оценить их препаративное значение.

Реакции нуклеофильного замещения в активированных ненасыщенных системах в большинстве случаев протекают по типу «присоединение — отщепление» [3—5]. Таким образом, при взаимодействии заряженного нуклеофила с группировкой  $Y-C(=C=N^+)$  X<sup>-</sup> могут образоваться два промежуточных аддукта (А) или (Б), в соответствии с направлением атаки (на С(1) или С(3)).



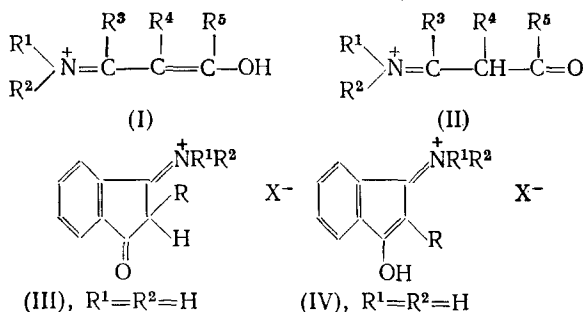
По-видимому, исход нуклеофильного замещения в солях данного типа должен подчиняться как зарядовому, так и орбитальному контролю, и соответственно направление реакции должно зависеть от «жестко-мягких» свойств нуклеофила и обоих электрофильных центров в субстрате. Кроме того, в каждом конкретном случае необходимо учитывать влияние стерических и электронных эффектов заместителей в пентаде  $\text{Y}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3)=\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5$ , кислотно-основных свойств среды, эффекта сольватации, температуры и длительности процесса.

Первые попытки расчета катионов  $\text{Y}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^+$  методом ЛКМО ППП [1 (с. 173), 2] не позволили выяснить конкурентную реакционную способность атомов С(1) и С(3). Лишь в одной работе [6] проведен более глубокий квантовохимический анализ нуклеофильного замещения в 3-гетерозамещенных солях 2-циклогексен-1-иминия и сделан вывод о преимущественном направлении реакции этих солей с нуклеофилами с позиций принципа «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО). На основе этих представлений стал возможным синтез некоторых новых типов органических соединений серы.

## II. $\beta$ -ГИДРОКСИ- $\beta$ -АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ИМИНИЯ

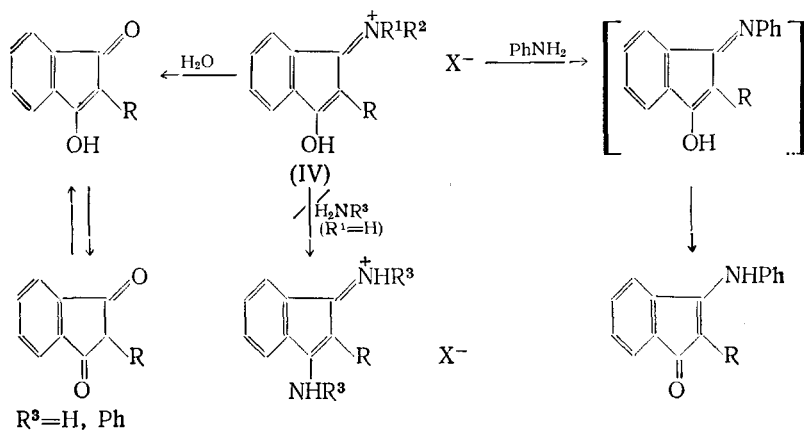
### 1. $\beta$ -Гидроксизамещенные

Реакционная способность енаминокетонов в процессах нуклеофильного замещения довольно низка, но заметно возрастает в присутствии органических [7] или неорганических [8, 9] кислот. Это объясняется промежуточным образованием в кислой среде соответствующих 3-гидрокси-2-пропениминиевых солей (I), обладающих высокой электрофильностью. Кроме протонирования по атому кислорода возможно и С(2)-протонирование с образованием соли (II) (см. [1], с. 187).



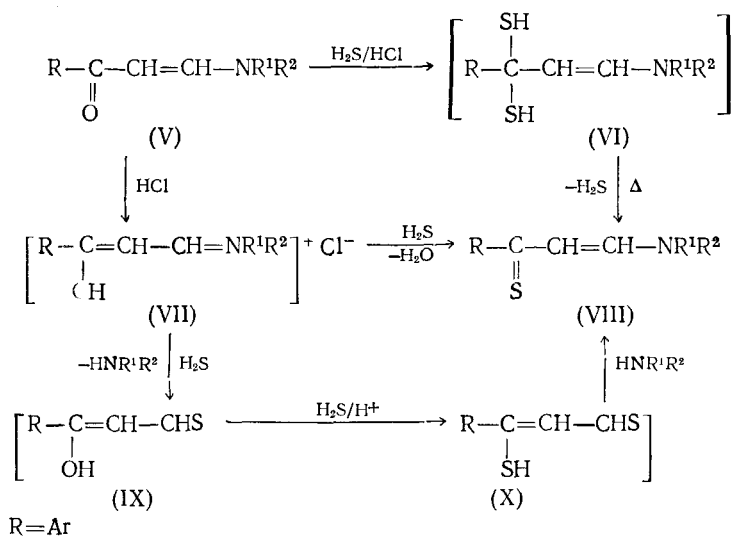
Именно такие два типа солей (III), (IV) удалось выделить в инденовом ряду (см. [1]). Наиболее стабильной в кристаллическом состоянии яв-

ляется форма (III). Однако реакции енаминов протекают, как правило, в высокополярных средах, т.е. в условиях, выгодных для существования более полярных таутомеров — 3-гидрокси-2-индениминиевых солей (IV). Их поведение изучено в реакциях гидролиза и аминолита [10].

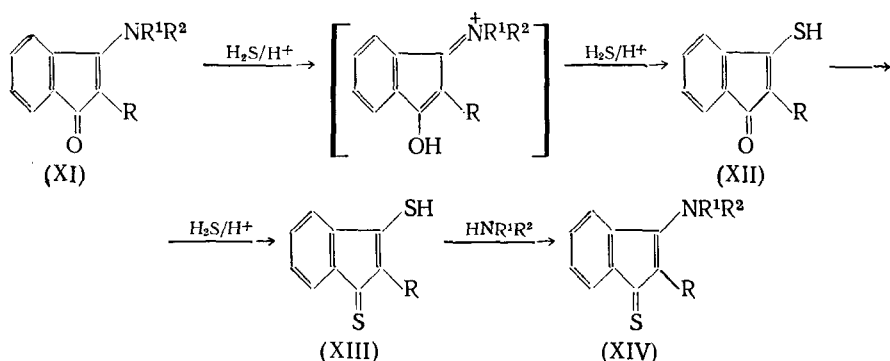


Преимущественным местом атаки нуклеофила в солях (IV) является связь  $C=N$ . Это объясняется тем, что сольватированная гидроксильная группа оказывается значительно экранированной, и нуклеофильная частица направляется к другому электрофильному центру молекулы [10].

Предполагается (см. [1]), что через промежуточную гидроксипропениминиевую соль (VII) осуществляется и гидротитолит енаминокетонов, который обычно проводится в спиртовой среде в присутствии  $HCl$ ,  $HF$  или  $H_2SO_4$ . Вторым возможным вариантом течения этой реакции считается промежуточное образование *гем*-дитиола (VI) [11]. В соответствии с этим, например, взаимодействие 1-арил-3-( $N,N$ -диалкиламино)-1-пропенонов (V) с сероводородом в спиртовом растворе  $HCl$  [11—14] можно представить схемами:  $(V) \rightarrow (VI) \rightarrow (VIII)$  и  $(V) \rightarrow (VII) \rightarrow (VIII)$ .

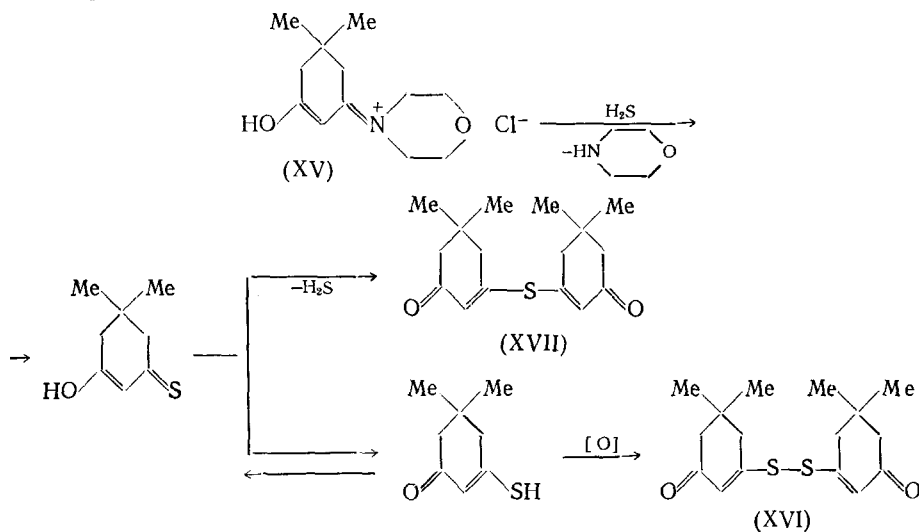


Учитывая способность различных енаминокетонов образовывать иминиевые соли с протонными кислотами [1, 15, 16], можно отдать предпочтение интермедиату (VII). Однако прямое превращение  $(VII) \rightarrow (VIII)$  кажется сомнительным, так как при реакции 3-( $N,N$ -диалкиламино)-2-арил-1-инденонов (XI) с сероводородом в присутствии  $HCl$  в спиртовой среде происходит титолит аминогруппы с образованием меркаптоинденонов (XII) [17].



В этих же условиях соединения (XII) превращаются в  $\beta$ -дитиодикетоны (XIII) [18], которые легко реагируют с высокоосновными аминами, образуя енаминотиокетоны (XIV) [19]. По этой причине, а также учитывая направление гидротироза иминиевых солей [6, 20–23], следует предположить более сложную схему превращения (V)  $\rightarrow$  (VII)  $\rightarrow$  (IX)  $\rightarrow$  (X)  $\rightarrow$  (VIII), объясняющую малый выход енаминотиокетонов (VIII) (3–10%).

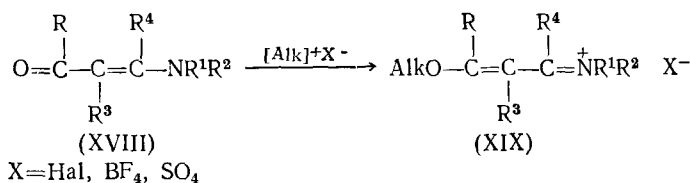
При взаимодействии хлорида 3-гидрокси-5,5-диметил-2-циклогексен-1-N-морфолиния (XV) с сероводородом при  $-60^\circ\text{C}$  в ДМФА в реакционной смеси присутствуют дисульфид (XVI) и сульфид (XVII). Их образование свидетельствует об атаке нуклеофила на связь  $\text{C}=\text{N}^+$ . Процесс, вероятно, протекает по схеме [24]:



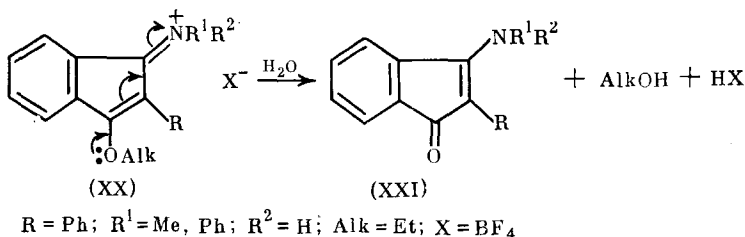
Фенилиминиевый аналог соли (XV) в интервале от  $-60^\circ$  до  $15^\circ\text{C}$  с сероводородом не реагирует, что говорит о малой электрофильности этой соли.

## 2. $\beta$ -Алкоксизамещенные

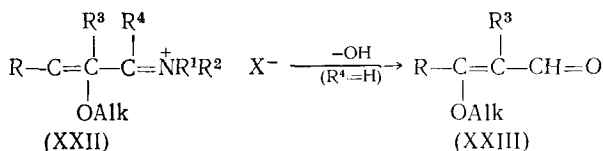
Соли (XIX), содержащие  $\beta$ -алкоксипропениминиевую группировку, получают алкилированием соответствующих енаминокетонов (XVIII) алкилгалогенидами, диалкилсульфатами или тетрафторборатом триэтилоксония [1]:



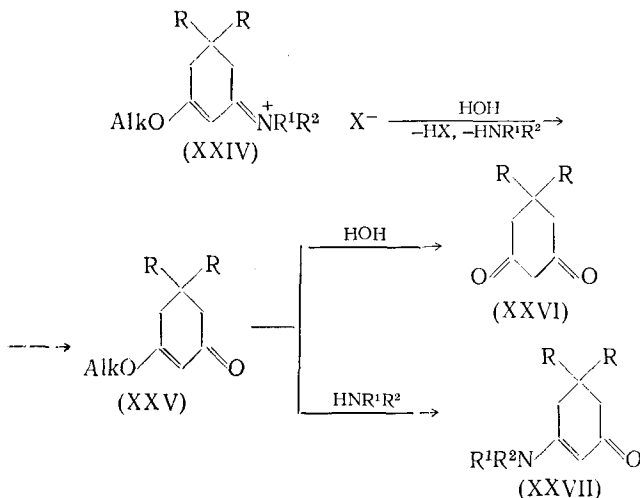
**Гидролиз.** Соли, содержащие  $\beta$ -алкоксипропениминиевую группировку, намного чувствительнее к гидролизу, чем соответствующие им основания. Так, тетрафторбораты 1-имино-3-этоксинденов (XX) уже в присутствии следов влаги превращаются в амининденоны (XXI) [25]. Высокая лабильность солей (XX) объясняется повышенной электрофильностью атома C(3) в катионе, вызванной сильным электроноакцепторным эффектом иминиевой группы. С возрастанием последнего устойчивость соединений (XX) понижается. Например, N-метилзамещенная соль (XX) в воде сначала растворяется, и лишь после этого образуется енаминокетон (XXI). В то же время N-фенилзамещенное соединение (XX) очень гигроскопично и поддается очистке только в виде более гидролитически устойчивого свободного основания.



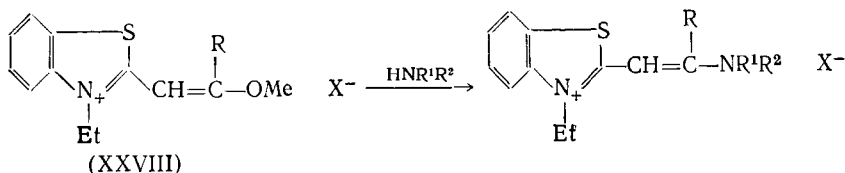
Считалось, что соли типа (XX) гидролизуются исключительно по связи C(3)—O [1]. Однако это справедливо, по-видимому, лишь для гидролиза таких соединений в нейтральной и кислой средах. Так, при обработке соли (XXII) водным раствором щелочи выделен альдегид (XXIII), являющийся продуктом гидролиза по атому C(1) [26].



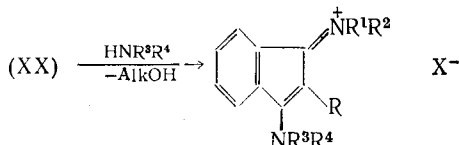
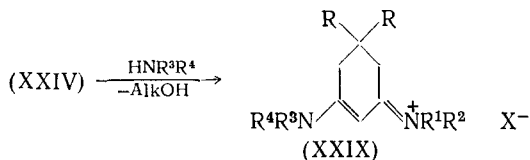
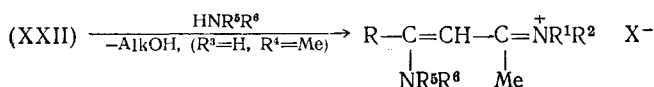
Гидролиз солей 3-алкокси-2-циклогексен-1-иминия (XXIV) в присутствии триэтиламина при 20° С проходит также по связи C(1)=N<sup>+</sup> с отщеплением аминов и образованием 3-алкокси-2-циклогексен-1-онов (XXV) [27]. При длительном хранении или нагревании реакционной смеси образуется продукт дальнейшего гидролиза — дикетон (XXVI), а также енаминокетон (XXVII). Последний получается, вероятно, в результате реакции алкоксикетона (XXV) с отщепившимся амином, что подтверждено взаимодействием вещества (XXV) с пиперидином (аминолиз димедона (XXVI) осуществляется в более жестких условиях [28]).



**Аминолиз.** Реакция солей, содержащих β-алкоксипропенимиевую группировку, с аминами впервые осуществлена в ряду замещенных солей бензотиазолия (XXVIII) [29], причем это направление реакции здесь является единственно возможным.



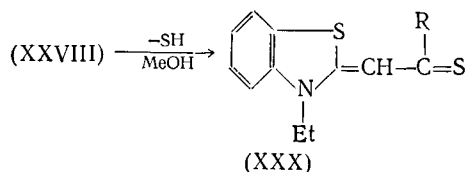
По связи С(3)—О протекает аминолиз и других солей — алифатического [26, 29], алициклического [23, 28, 30] и инденового [31] рядов. Эти реакции имеют большое препаративное значение для синтеза енаминоиминов [1]. При прочих равных условиях легче реагируют инденовые производные. Это объясняется повышенной электрофильностью арильных заместителей и, следовательно, большей реакционной способностью атома С(3). Наглядным примером является реакция алифатических (XXII), циклогексеновых (XXIV) и инденовых (XX) солей с 1,4-фенилендиамином в спиртовой среде [31].



Скорость взаимодействия зависит от основности амина. Так, реакция О-алкилпроизводных циклогексеновых енаминокетон (XXIV) с пирролидином в метаноле происходит мгновенно, с выделением тепла, и приводит к соответствующему енаминоимину (XXIX) с высоким выходом (92%); взаимодействие этой соли с менее основным диэтиламин протекает медленно (48 ч) [28].

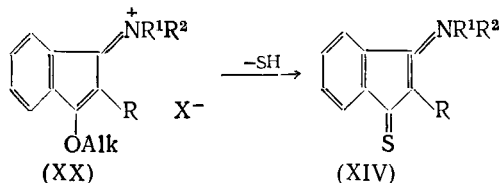
При аминолизе солей с 3-алкоксипропенимиевой группировкой протекания реакции по второму электрофильному центру — атому С(1) — не наблюдалось. Однако совокупность данных о реакциях этих соединений, а также их тиоаналогов [32, 33], с нуклеофилами не исключает при определенных условиях возможности процесса аминного обмена у атома С(1).

**Гидротиолиз и алкантиолиз.** При взаимодействии замещенных солей бензотиазолия (XXVIII) с гидросульфидами щелочных металлов алкоксигруппа легко замещается на сульфгидрильную с образованием енаминотиокетон (XXX) [29]. Впоследствии эта реакция стала одним из препаративных методов синтеза енаминотиокетон.



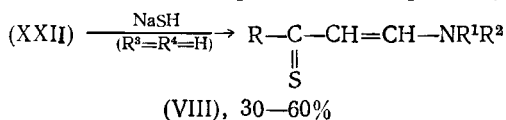
При нагревании тетрафторборатов 3-этокси-2-арилинден-1-иминия (XX) с гидросульфидом натрия в метаноле получен ряд 3-амино-2-арил-

инден-1-тионов (XIV) [34]. N-Незамещенные аминотиокетоны (XIVa—в) образуются с выходом 55—74%. Выход N-моноалкилзамещенных 3-амино-2-фенилиндено-1-тионов (XIVд, е) составляет 31—38%, а 3-пиперидино-2-фенилиндено-1-тиона (XIVи) — ниже 30%. Эти данные позволяют предположить, что реакция тетрафторборатов (XX), и особенно N,N-дизамещенного (XXи), с гидросульфидом натрия в значительной степени может определяться также атакой S-нуклеофила на связь  $C=N^+$  с последующей гаммой различных превращений.

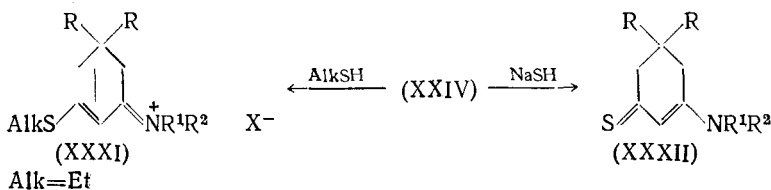


- а)  $R=Ph$ ,  $R^1=R^2=H$ ; б)  $R=4-MeOC_6H_4$ ,  $R^1=R^2=H$ ; в)  $R=4-ClC_6H_4$ ,  $R^1=R^2=H$ ;  
 г)  $R=1-C_{10}H_7$ ,  $R^1=R^2=H$ ; д)  $R=Ph$ ,  $R^1=Me$ ,  $R^2=H$ ; е)  $R=Ph$ ,  $R^1=PhCH_2$ ,  $R^2=H$ ;  
 ж)  $R=1-C_{10}H_7$ ,  $R^1=Me$ ,  $R^2=H$ ; з)  $R=1-C_{10}H_7$ ,  $R^1=PhCH_2$ ,  $R^2=H$ ; и)  $R=Ph$ ,  
 $R^1R^2=(CH_2)_6$ ;  
 $Alk=Et$ ;  $X=BF_4$

Реакция солей (XXII) с гидросульфидом натрия используется для получения енаминотиокетонов алифатического ряда (VIII) [35].



N-Монозамещенные соли 3-этокси-5,5-диметил-2-циклогексен-1-иминия (XXIV) ( $R^1=H$ ;  $R^2=Me, Ph$ ;  $X=BF_4$ ) реагируют с гидросульфидом натрия в абсолютном спирте при 20° С с образованием сложной смеси сернистых соединений, причем соответствующие енаминотиокетоны (XXXII) получаются с малым выходом (~9%) [36].

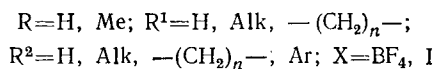
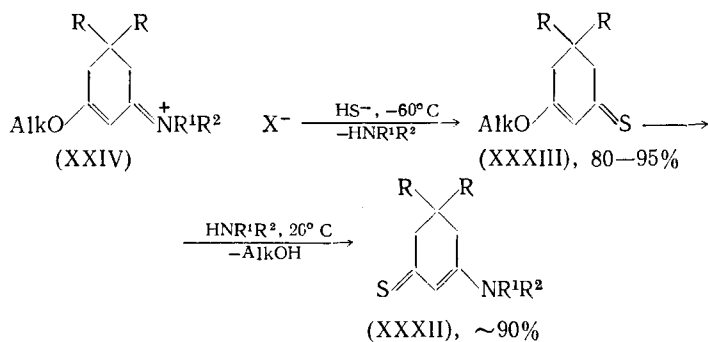


Обработка иодида 3-этокси-5,5-диметил-2-циклогексен-1-пирролидиния (XXIV) [ $R^1R^2=(CH_2)_4$ ;  $X=I$ ] этантиолом в метаноле в присутствии метилата натрия при 25° С привела к соли этилтиопроизводного (XXXI) <sup>1</sup> с выходом 66% [30].

В описанных выше примерах гидротитоза превалирует атака нуклеофила на атом С(3) в пропенном фрагменте. Однако проведенное недавно систематическое исследование гидротитоза иминиевых солей с циклогексеновым остовом привело к новому представлению о направлении нуклеофильного замещения в солях, содержащих 3-алкокси-, 3-алкилтио- и 3-хлорпропенимиевую группировку [6, 20—23]. Полученные данные поставили под сомнение кажущуюся очевидность реакции аниона  $HS^-$  по атому С(3) в изученных соединениях.

Так, при исследовании взаимодействия солей 3-алкокси-2-циклогексен-1-иминия (XXIV) с сероводородом или гидросульфидами при низкой температуре установлено, что процесс превращения исходных соединений (XXIV) в енаминотиокетоны (XXXII) является двустадийным [23].

<sup>1</sup> Следует учесть, что эффективный радиус аниона  $EtS^-$  намного больше, чем аниона  $HS^-$  [6], и это может обусловить атаку первого на стерически менее затрудненную связь  $C-O$ .



Первая стадия — гидротииолиз связи  $\text{C}(1)=\text{N}^+$ , а не  $\text{C}(3)-\text{O}$ , как это полагали прежде, — протекает при  $-60 \div -40^\circ \text{C}$  и приводит к неизвестным ранее 3-алкокси-2-циклогексен-1-тионам (XXXIII) с высоким выходом.

Вторая стадия — аминотииолиз стабильных интермедиатов (XXXIII) — осуществляется по связи  $\text{C}(3)-\text{O}$  и при  $20^\circ \text{C}$  быстро приводит к высокому выходу енаминотиокетонов (XXXII).

Соли (XXIV) реагируют с сероводородом только в среде биполярного апротонного растворителя (ДМФА, ДМСО, ГМФА, пиридин), способного, как известно [37], избирательно сольватировать катионы, ослабляя связь  $\text{H}^+ \dots \text{SH}$ , вследствие чего повышается нуклеофильность сульфгидрильного аниона. Кроме того, на скорость реакций нуклеофильного замещения большое влияние оказывает специфическая сольватация аниона [38]. Чем меньше сольватирован анион, тем выше его нуклеофильность и реакционная способность. Особенно хорошо сольватируют анионы протонные растворители из-за склонности к образованию водородных связей. В биполярных апротонных растворителях анионы сольватированы хуже, т. е. здесь они выступают как «истинные нуклеофилы». В связи с необходимыми температурными условиями реакции подходящим растворителем для превращения (XXIV)  $\rightarrow$  (XXXIII) является ДМФА [6]. Добавка высокоосновного амина существенно ускоряет процесс и способствует увеличению выхода целевого продукта (XXXIII).

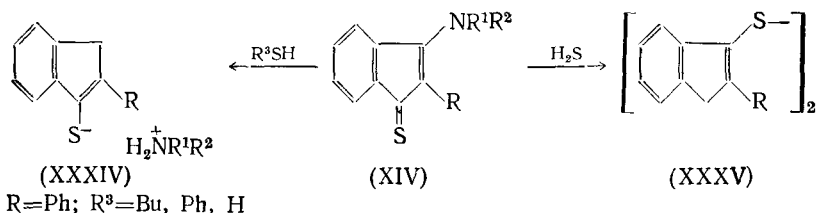
В среде протонного растворителя (метанол, этанол) в интервале температуры от  $-60^\circ \text{C}$  до  $20^\circ \text{C}$  реакция солей (XXIV) с сероводородом не имеет места. При добавлении к реакционной смеси триэтиламина или пиперидина образуются лишь следы соединения (XXXIII). С гидросульфидом натрия соли (XXIV) взаимодействуют по схеме (XXIV)  $\rightarrow$  (XXXIII)  $\rightarrow$  (XXXII) как в среде ДМФА, так и в абсолютном метаноле [6, 23].

При  $20^\circ \text{C}$ , т. е. без выделения интермедиата (XXXIII), превращение (XXIV)  $\rightarrow$  (XXXII) заканчивается с относительно невысоким ( $\sim 10\%$ ) выходом енаминотиокетона (XXXII). В этом случае образующийся на первой стадии амин в значительной мере связывается отщепившейся кислотой ( $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ) и сероводородом, что препятствует быстрому осуществлению дальнейшего превращения (XXXIII)  $\rightarrow$  (XXXII) [6].

При взаимодействии тетрафторбората 3-этоксиг-5,5-диметил-2-циклогексен-1-N-пиперидиния (XXIV) ( $\text{R}=\text{Me}$ ;  $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_5$ ;  $\text{Alk}=\text{Et}$ ;  $\text{X}=\text{BF}_4$ ) с гидросульфидом натрия при  $20^\circ \text{C}$  образуется смесь двух тиокетонов (XXXII) и (XXXIII) [6, 23]. Проведение реакции в ДМФА при  $-60^\circ \text{C}$  и эквимолярном соотношении исходных соединений приводит к преимущественному образованию этоксиетокетона (XXXIII) ( $\text{Alk}=\text{Et}$ ), однако в ходе обработки реакционной смеси он почти полностью превращается в енаминотиокетон (XXXII) ( $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_5$ ). Если же до



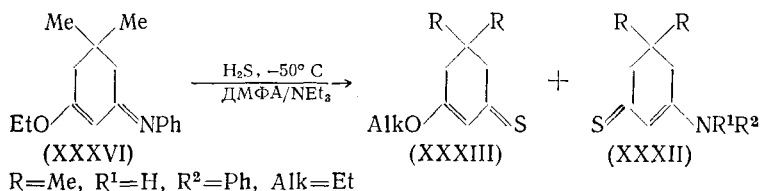
этого к реакционной смеси добавить уксусную кислоту, понижающую активность пиперидина, удастся выделить этокситион (XXXIII) с выходом 54%. Выход енаминотиокетона (XXXII) также зависит от конкурирующих реакций соединений (XXXII) и (XXXIII) с S-нуклеофилами. Так, например, инденовые аналоги (XIV) соединений (XXXII) легко восстанавливаются тиолами или сероводородом, образуя тиолаты (XXXIV) [39] или *бис*(инденил) дисульфид (XXXV) [34].



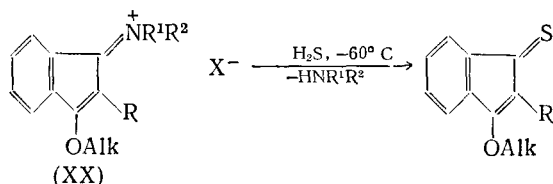
Постепенное превращение (XXIV) → (XXXIII) → (XXXII) регистрируется методом ТСХ и спектрофотометрически. Например, найдено, что этот процесс при R=OMe; R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; R<sup>3</sup>=Me; X=I сопровождается последовательно bathochromным и, далее, гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения в электронном спектре — бесцветный раствор приобретает малиново-красную, а затем желтую окраску: λ<sub>max</sub>=286 нм (lg ε=3,8) → λ<sub>max</sub>=498 нм (lg ε=4,6) → λ<sub>max</sub>=386 нм (lg ε=4,4) [6].

Следует подчеркнуть, что лишь в случае N,N-дизамещенных солей иминия (XXIV) гидротиолиз при низкой температуре ведет исключительно к соединениям (XXXIII) [6]. N-Монозамещенные соли (XXIV) реагируют с сероводородом в ДМФА в присутствии триэтиламина с образованием смеси продуктов, в которой в небольших количествах присутствуют алкокситиокетон (XXXIII) и соответствующий енаминотиокетон (XXXII). Это можно объяснить тем, что в основной среде N-монозамещенные соли (XXIV) депротонируются и легко переходят в менее реакционноспособные основания с группировкой RO—C=C—C=N—.

Их гидротиолиз может осуществляться по атомам C(1) и (или) C(3) [1] и должен требовать более жестких условий. Так, для завершения реакции 1-фенилимино-3-этокси-5,5-диметил-2-циклогексена (XXXVI) с сероводородом нужно длительное время; в итоге получается смесь продуктов, содержащая этокситиокетон (XXXIII) и N-фенилзамещенный енаминотиокетон (XXXII) [23].

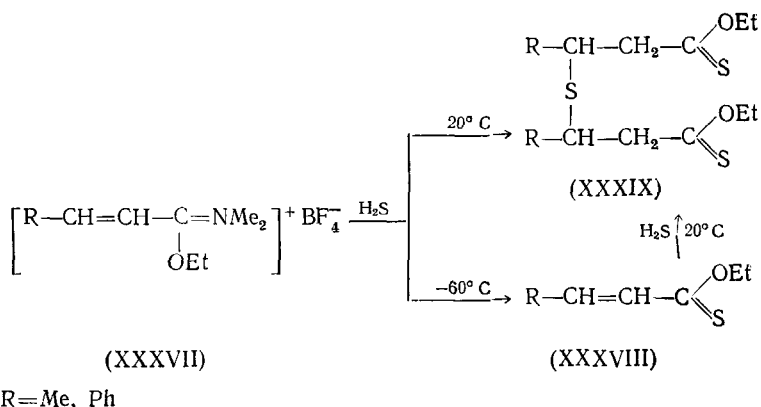


Результаты гидротиолиза солей циклогексениминия (XXIV) подтверждены на примере инденовых соединений (XX) [40].

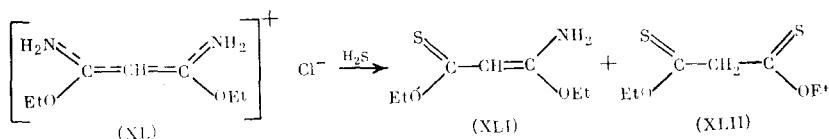


С этой точки зрения примечателен пример гидротиолиза 1-алкокси-2-пропениминиевых солей (XXXVII) — структурных изомеров замещенных циклогексенов (XXIV), осуществленный при —15° С в смеси безводных эфира и пиридина. Эта реакция идет с отщеплением амина и

сохранением связи С—О. Если при  $-60^{\circ}\text{C}$  гидротиолиз соли (XXXVII) ( $\text{R}=\text{Me}$ ) ведет к соединению (XXXVIII), то при  $20^{\circ}\text{C}$  выделен сульфид (XXXIX). Последний образуется в результате присоединения сероводорода к связи  $\text{C}=\text{S}$  и последующей межмолекулярной конденсации [41, 42].



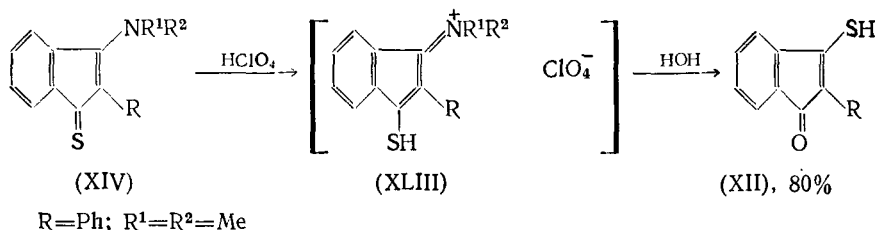
Аналогично протекает реакция солей (XL) с сероводородом в смеси метанол — пиридин с образованием соединений (XLI) и (XLI.11) [41, 43].



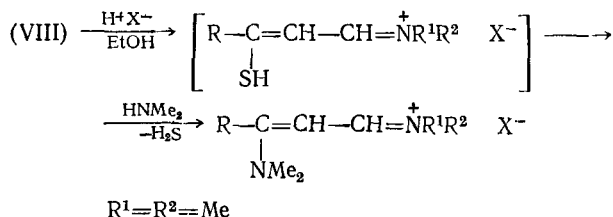
### III. $\beta$ -МЕРКАПТО- И $\beta$ -АЛКИЛТИОЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ИМИНИЯ

#### 1. $\beta$ -Меркаптозамещенные

Устойчивые соли 3-меркапто-2-пропенимения и их циклические аналоги неизвестны. Методом ПМР показано [44], что 3-( $\text{N,N}$ -диметиламино)-2-фенил-1-индентион (XIV) протонируется хлорной кислотой в ацетоне с образованием раствора перхлората  $\text{N,N}$ -диметил-3-меркапто-2-фенил-1-инденимения (XLI.11). Последний гидролизуется по связи  $\text{C}=\text{N}^+$ , превращаясь в 3-меркапто-2-фенил-1-инденон (XII).

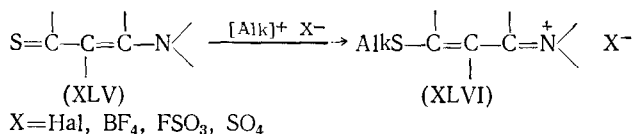


Предложена схема аминлиза 3-амино-2-пропениона (VIII) в кислой среде при  $20^{\circ}\text{C}$ , предполагающая промежуточное образование 3-меркапто-2-пропенимиевой соли (XLIV) [11].



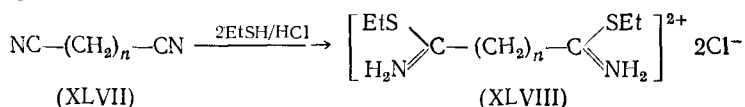
## 2. β-Алкилтиозамещенные

Соли (XLVI), содержащие β-алкилтиопрпенимиевую группировку, получают из соответствующих енаминотиокетонов (XLV) с использованием тех же алкилирующих агентов, что и при синтезе их 3-алкоксизамещенных аналогов (см. с. 1764). Для этой же цели применяется метилфторсульфонат [45].



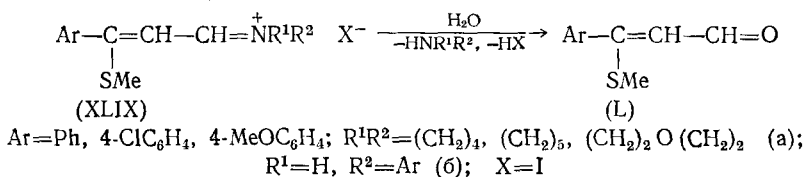
Таким путем с высоким выходом синтезированы устойчивые соли пропенового [46, 47], инденового [48] и циклогексенового [6] рядов, тио- и дитиоэфиры квадратной [49] и дикарбоновых [43] кислот. Енаминотиокетоны алкилируются региоспецифично и легче, чем енаминокетоны [21, 48].

Тиоэфиры дикарбоновых кислот (XLVIII) получают также взаимодействием соответствующих динитрилов (XLVII) с этантиолом и хлористым водородом [43, 50]:

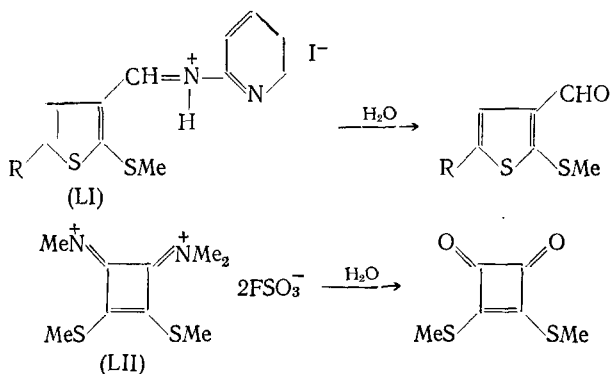


*Гидролиз.* Немногочисленные исследования реакции гидролиза β-алкилтиозамещенных α,β-ненасыщенных солей иминия все же охватывают соединения разных классов, что позволяет выявить общую закономерность процесса — направление атаки гидроксил-иона на связь  $\text{C}=\text{N}^+$ .

Гидролиз N,N-дизамещенных солей 3-метилтио-2-пропенимиминия (XLIX) приводит к соответствующим β-алкилтиоальдепидам (L) [46, 47, 51]. N-Моноарилзамещенные иодиды (XLIXб) гидролитически устойчивы (ср. с данными по гидротитолу N-монозамещенных циклогексенимиевых солей (XXIV), с. 1769).

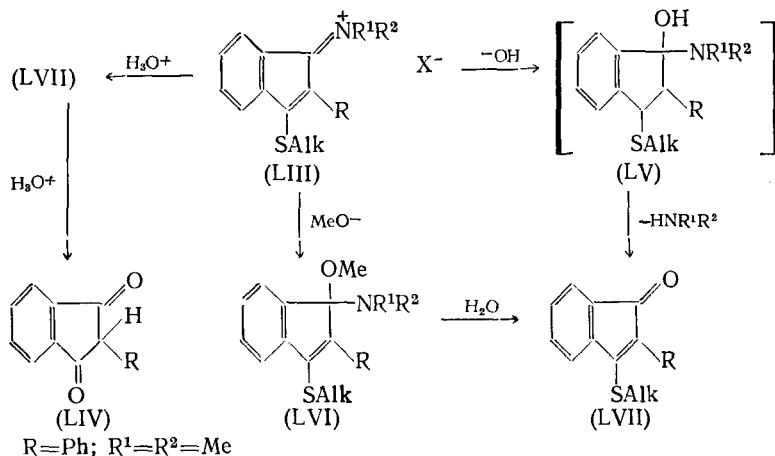


Аналогично гидролизуются соли тиофенового ряда (LI) [52], а также производные квадратной кислоты (LII) [45]:

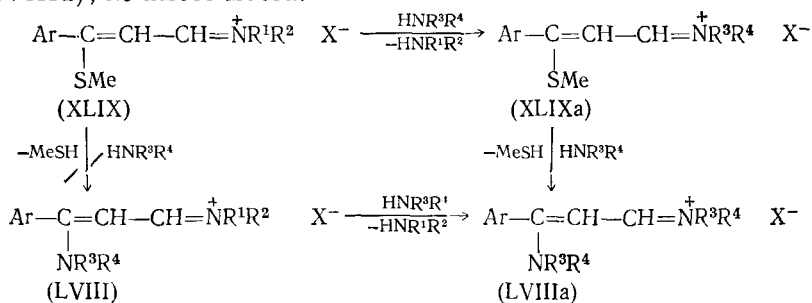


Наиболее подробно изучен гидролиз солей 3-алкилтио-2-фенилинден-1-N,N-диметилимиминия (LIII) [48]. При щелочном омылении в ДМФА

они легко превращаются в 3-алкилтио-2-фенил-1-инденоны (LVII). Промежуточными продуктами этой реакции являются, вероятно, *гем*-аминоспирты (LV), так как при метанолизе соли (LIII) выделены соответствующие *гем*-метоксиаминопроизводные. Их гидролиз приводит к алкилтиокетонам (LVII). Конечным продуктом кислотного гидролиза соли (LIII), проходящего через образование алкилтиокетона (LVII), является 2-фенил-1,3-индандион (LIV) [48].



**Аминолиз.** 3-Алкилтиопрениминиевые соли (XLIX) реагируют с алкил- и ариламинами, образуя соли енаминоиминов с одинаковыми заместителями у разных атомов азота (LVIIIa) [32, 33]. Из двух возможных схем реакции: (XLIX)  $\rightarrow$  (LVIII)  $\rightarrow$  (LVIIIa) или (XLIX)  $\rightarrow$  (XLIXa)  $\rightarrow$  (LVIIIa) справедлива последняя [32]. Последовательность стадий реакции (переаминирование — замещение) доказана взаимодействием соединения (LVIIIa) ( $\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Et}$ ,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ) с избытком диметиламина. Оказалось, что реакция образующейся при этом несимметрично замещенной соли  $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{NMe}_2)=\text{CH}-\text{CH}=\text{NEt}_2]^+\text{ClO}_4^-$  с диметиламином, моделирующая стадию (LVIII)  $\rightarrow$  (LVIIIa), не имеет места.

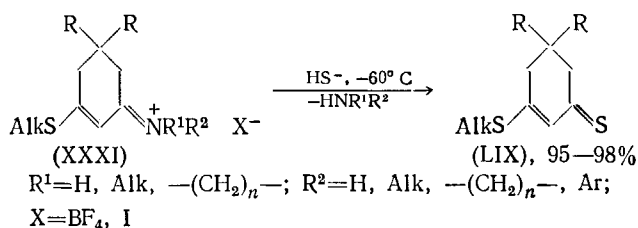


$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alk}$ ;  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Alk}$  или  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Ar}$ ;  $\text{X} = \text{ClO}_4$ , I

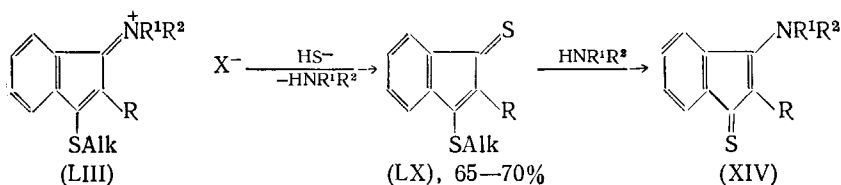
При действии ариламинов на соли (XLIX) в этаноле продукты переаминирования (XLIXa) образуются с выходом 90%. Обмен метилтио-группы на аминную ((XLIXa)  $\rightarrow$  (LVIIIa)) осуществляется только в среде уксусной кислоты [33]. Перхлораты (XLIX) ( $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ) образуют соответствующие енаминоимины (LVIIIa) с высоким выходом (до 88%). В то же время из аналогичных иодидов (XLIX) соли енаминоиминов (LVIIIa) получаются с выходом не более 38%.

**Гидроотиолиз.** Изучение реакции  $\beta$ -алкилтиозамещенных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных солей иминия с сернистыми нуклеофилами впервые было предпринято на примере производных циклогексена [6, 21]. Соли 3-алкилтио-2-циклогексен-1-иминия (XXXI) реагируют с сероводородом в ДМФА в присутствии триэтиламина при  $-60^\circ\text{C}$ , подобно 3-алкоксизамещенным по связи  $\text{C}=\text{N}^+$  (см. с. 1768), образуя 3-алкилтио-2-циклогексен-1-тионы (LIX).

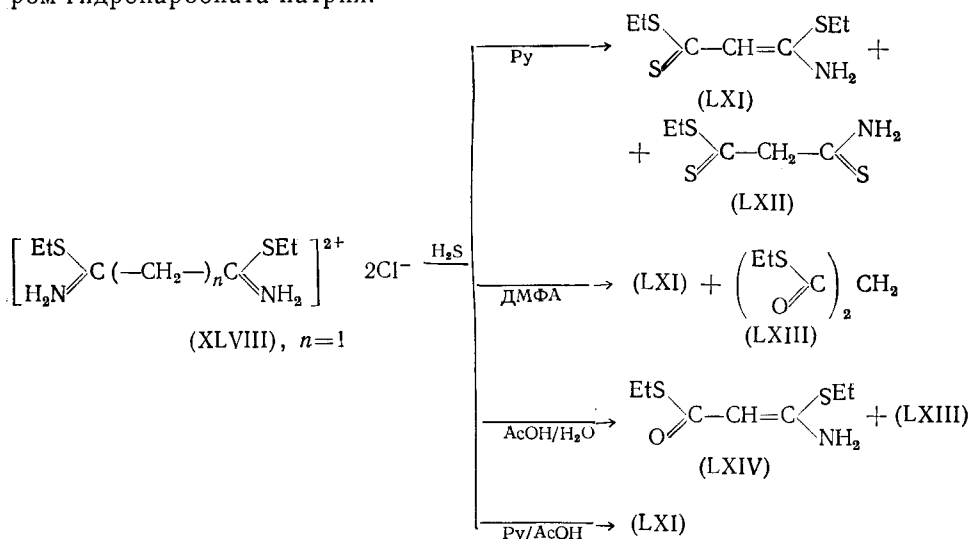
Эти соединения содержат малоизвестный структурный фрагмент

$$\text{AlkS}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\text{C}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\text{S}.$$


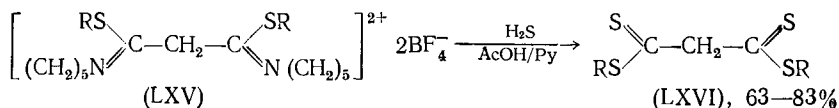
3-Алкилтио-2-арилинден-1-иминиевые соли (LIII) реагируют с сероводородом в метаноле при 20° С, образуя 3-алкилтио-2-арилинден-1-тионы (LX). Действие гидросульфида натрия на соль (LIII) быстро приводит по схеме (LIII)→(LX)→(XIV) к соответствующим енаминотиокетонам (XIV) [48].



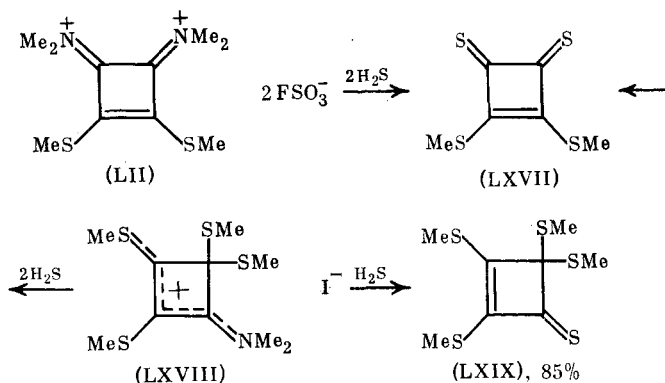
Подробно изучен гидротиолиз дигидрохлорида S,S-диэтилзамещенной пропандитиодиимидовой кислоты (XLVIII) [50]. Эта соль не реагирует с жидким сероводородом при -78° С, а при 20° С в пиридине, ДМФА, ДМСО или AcOH образуются несколько соединений (LXI)—(LXIV) с выходом от 20 до 40%, что свидетельствует о нерегиоспецифичности гидротиолиза. Образование карбонильных соединений (LXIII), (LXIV) объясняется [50] гидролизом исходного дигидрохлорида (XLVIII) в результате обработки реакционной смеси водным раствором гидрокарбоната натрия.



N-Незамещенные соли (XLVIII) реагируют с сероводородом в смеси пиридина с уксусной кислотой, сохраняя одну аминогруппу, тогда как их пиперидиновые аналоги (LXV) в этих же условиях теряют обе аминогруппы и образуют эфир бис-дитиокарбоновой кислоты (LXVI) [41].

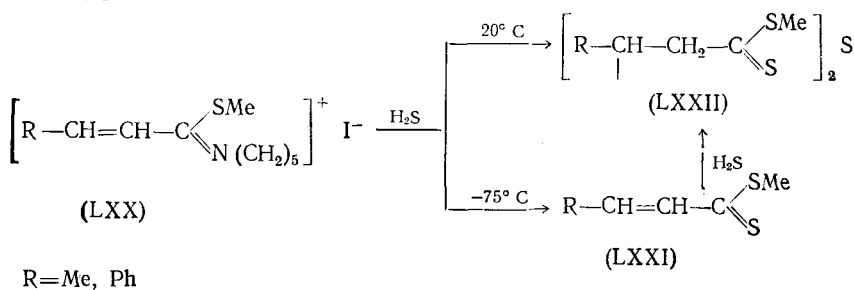


Легко протекает гидротиолиз обеих диметиламиногрупп в бис-фтор-сульфонате 2,3-бис метилтио-2-циклобутен-1,4-бис-N,N-диметилиминия (LII). Продуктом этой реакции является 2,3-бис(метилтио)-2-циклобутен-1,4-дитион (LXVII), химические свойства которого активно изучаются [49, 53].



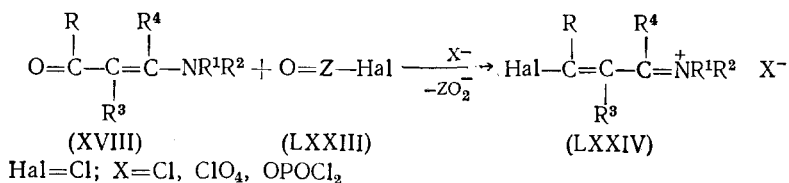
Гидротиолиз иодида 2,3,4,4-тетра(метилтио)-2-циклобутен-1-N,N-диметилиминия (LXVIII) идет либо сразу в двух направлениях до дитиодикетона (LXVII), либо только по иминиевой группе, что приводит к монотиокетону (LXIX) [53].

Структурный изомер 3-алкилтио-2-пропен-1-иминиевых солей (XLIX) — иодид 1-метилтио-2-пропен-1-пиперидиния (LXX) реагирует с сероводородом в смеси тетрагидрофуран — пиридин при  $-75^\circ\text{C}$ , образуя метиловый эфир дитиокоричной кислоты (LXXI) [42]. При  $20^\circ\text{C}$  взаимодействием соединения (LXX) с сероводородом получен сульфид (LXXII) (ср. с. 1769).

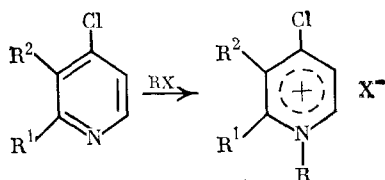


#### IV. $\beta$ -ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ИМИНИЯ

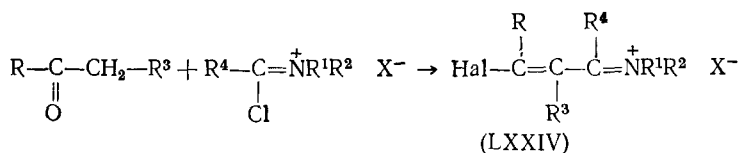
Существуют два основных синтетических подхода к получению  $\beta$ -галогензамещенных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных солей иминия (LXXIV) [2]. Первый из них основан на соответствующем изменении C(1)- и C(3)-структурных элементов в исходном соединении с пропеновой группировкой. Второй — включает построение пропенового остова соли из подходящих партнеров, содержащих C(1)- и C(2), C(3)-фрагменты целевого соединения. По первому методу галогензамещенные соли иминия получают взаимодействием  $\beta$ -аминовинилкарбонильных соединений (XVIII) с различными хлорирующими агентами (LXXIII) ( $\text{POCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClCOCOC}_2\text{Cl}$ ) или же с  $\text{PCl}_5$ . Действие аналогичных бромлирующих агентов приводит к соответствующим бромзамещенным солям. Соединения (XVIII) и (LXXIII) в структурном отношении варьируются в относительно широких пределах [28].



К первому методу относится также синтез замещенных солей пиридиния алкилированием 4-хлорпиридинов [2].



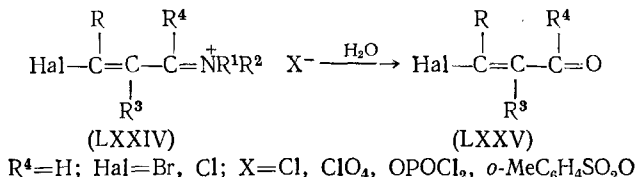
Для получения 3-хлор-2-пропенимиминиевых солей (LXXIV) путем образования связи С(1)—С(2) используются метиленкетоны и соли имидоилхлоридов, главным образом формимидоилхлорида, или же фосгенимиминиевая соль, подвижный атом хлора в которых легко замещается на нуклеофил [2]. Исходные метиленкарбонильные соединения можно заменить, например, на енамины, эфиры, енолов, ацетали, винилхлориды или ацетилены [2].



$\text{R}^4=\text{H}$  или  $\text{Cl}$ ;  $\text{Hal}=\text{Cl}$

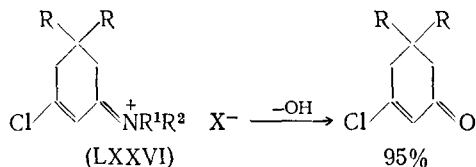
Этот второй метод имеет наибольшее синтетическое значение. Однако первый способ во многих случаях, например для циклических производных, является до сих пор единственным.

**Гидролиз.** Сведения о гидролизе солей 3-галоген-2-пропенимиминия и их циклических аналогов малочисленны [54–56]. Гидролиз солей 3-галоген-2-пропен-1-*N,N*-диметилимиминия (LXXIV) протекает с сохранением связи С—Hal, что ведет к образованию 3-галогенпропеналей (LXXV).



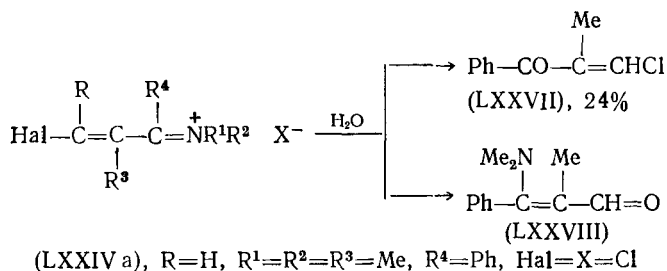
На гидролитическую устойчивость солей (LXXIV) большое влияние оказывает природа заместителей R и R<sup>3</sup>. Чрезвычайно высокой стабильностью в водном растворе отличаются соли (LXXIV) (R<sup>1</sup>=H, Me; R<sup>3</sup>=H), не имеющие заместителей при центральном атоме углерода, что объясняется [56] высокой степенью сопряжения в пентадном фрагменте.

Соли (LXXIV), имеющие заместители R<sup>3</sup> с большим эффективным объемом (R=Ph или *tert*-Bu) и R<sup>3</sup>=H, легко гидролизуются при кипячении с водным раствором ацетата натрия. По связи С=N<sup>+</sup> протекает и гидролиз перхлората 3-хлор-2-циклогексен-1-пирролидиния (LXXVI) при нагревании в метаноле с добавкой 10%-ного раствора NaOH [28].

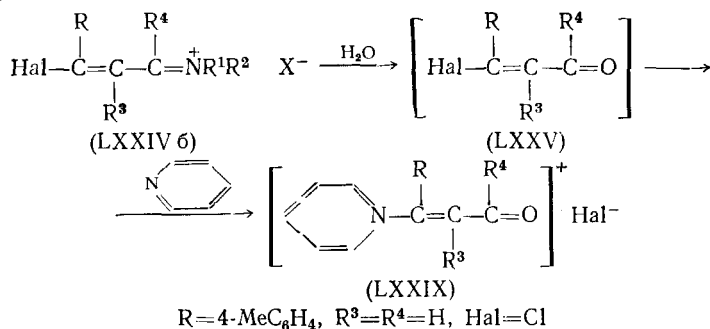


Гидролиз хлорида 3-хлор-1-фенил-2-метил-2-пропен-1-*N,N*-диметилимиминия (LXXIVa) осуществляется по двум направлениям с образованием 3-хлор-1-фенил-2-метил-2-пропен-1-она (LXXVII) и более 50% аль-

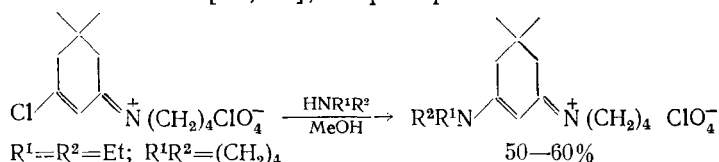
дегида (LXXVIII). Небольшой выход кетона (LXXVII) объясняется стерическими затруднениями, препятствующими гидролизу связи  $C=N^+$  [54].



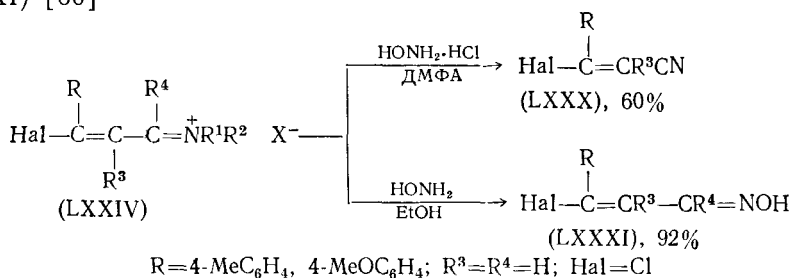
При обработке соли 3-хлор-3-(4-толил)-2-пропен-1-иминия (LXXIVб) пиридином в 90%-ном этиловом спирте получен хлорид (LXXIX) [57]. Возможно, что первой стадией этого превращения является гидролиз соли (LXXIVб) по связи  $C=N^+$  и образование 3-хлорпропенала (LXXV), амилолиз которого по связи  $C-Cl$  и приводит к соединению (LXXIX).



**Амилолиз.**  $\beta$ -Хлорзамещенные  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные соли иминия реагируют с аминами, замещающая атом хлора на аминогруппу, что приводит к солям енаминоиминов [28, 58], например:



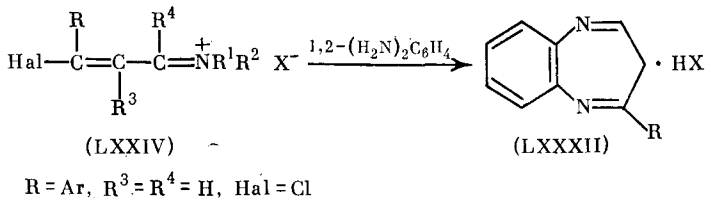
Большое внимание исследователей привлекает способность хлорзамещенных иминиевых солей реагировать с нуклеофилами по связи  $C=N^+$ . Так, реакция арилпропеновых производных (LXXIV) с солянокислым гидроксиламином в ДМФА открыла простой путь к синтезу соответствующих 3-хлорпропенинитрилов (LXXX) [59]. Обработка соли (LXXIV) в этаноле горячим водным раствором гидроксиламина приводит с высоким выходом к 3-хлор-3-арил-2-пропен-1-альдоксиму (LXXXI) [60]



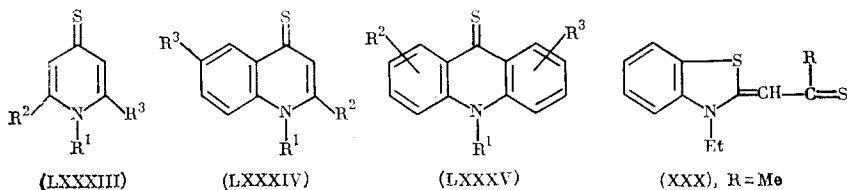
При взаимодействии солей (LXXIV) с 1,2-фенилендиаминном атаке нуклеофила подвергаются оба электрофильных центра – атомы C(1) и



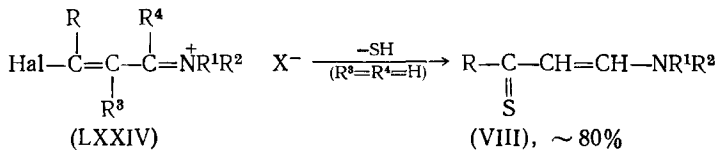
C(3), и образуются соли 2-арил-3Н-1,5-бензодиазепиния (LXXXII) [61].



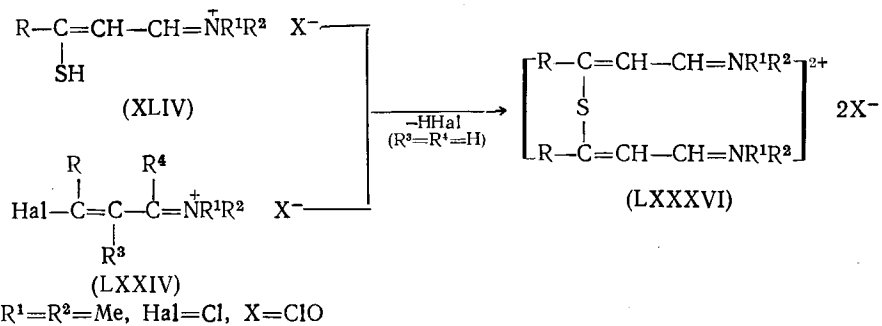
*Гидроглиоз.* Реакция солей азотистых гетероциклических оснований, содержащих группировку  $\text{Cl}-\overset{\textstyle |}{\text{C}}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\overset{\textstyle |}{\text{C}}=\overset{\textstyle +}{\text{N}}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{X}^-$ , с сульфидом или гидросульфидом натрия в спирте издавна используется для синтеза соответствующих гетероциклических енамиотиокетонов. Для тиолиза солей этого типа применялись также тиосульфат и N,N-диметилдитиокарбамат натрия [62], тиомочевина [63]. Так получены замещенные 4-тиопиридоны (LXXXIII) [63, 64], 4-тиохинолы (LXXXIV) [64, 65], 9-тиоакридоны (LXXXV) [62, 66, 67] и 3-этил-2-тиоацетонилден-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол (XXX) [68] с высоким выходом.



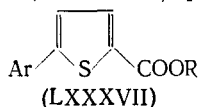
Синтез алифатических енамиотиокетонов (VIII) основан на реакции солей 3-хлор-3-арил-2-пропен-1-*N,N*-диметилиминия (LXXIV) с сульфидом натрия в водном растворе ДМФА или в смеси ДМФА – этиленгликоль [69], а также с тиосульфатом натрия в спиртах [70]. Температура (20–60°С) и продолжительность (2–24 ч) процесса определяются природой арильного заместителя.


$$R = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 1\text{-C}_{10}\text{H}_7 \text{ и др.}; R^1 = R^2 = \text{Me}; \text{Hal} = \text{Cl}$$

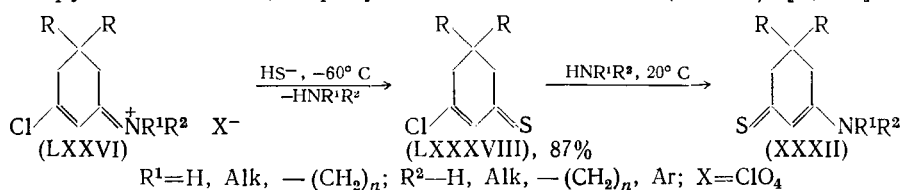
При обработке реакционной смеси первичным или вторичным амином происходит аминный обмен, приводящий к соответствующим енами-нотиокетонам  $R-C(=S)-CH=CH-NR^1R^2$  (VIII) с разнообразными азотсодержащими заместителями [70]. Если мольное соотношение тиосульфата натрия и соли (LXXIV) составляет 1 : 2, то продуктом реакции оказывается сульфид (LXXXVI) (выход 80%). По-видимому, он получается в итоге конденсации исходной 3-хлорпропениминеовой соли (LXXIV) с первично образующейся 3-меркаптопропениминеовой солью (XLIV).



Соли (LXXIV) реагируют с эфирами меркаптоуксусной кислоты ( $\text{HSCH}_2\text{COOR}$ ) в присутствии метилата натрия с отщеплением атома хлора и аминогруппы и образованием продуктов циклизации — 5-замещенных тиофенкарбоксилатов (LXXXVII) [71].

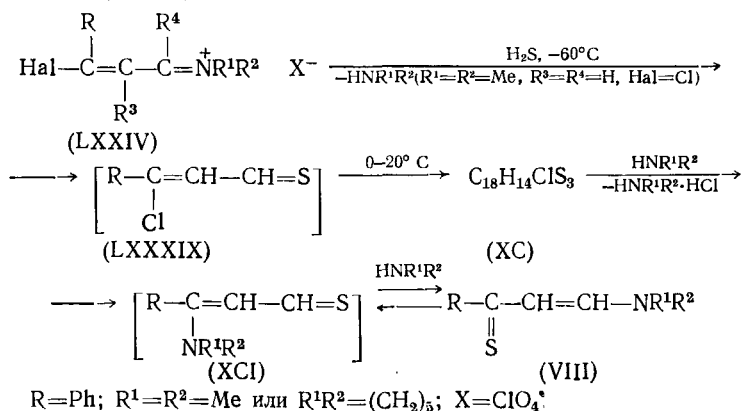


Итак, до недавнего времени обычным направлением реакции соединений, содержащих группировку  $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^+$ , с сернистыми нуклеофилами считалось замещение атома хлора. Однако в 1979 г. установлено [22], что эта реакция может осуществляться с разрывом связи  $\text{C}=\text{N}$ . Так, взаимодействие солей 3-хлор-2-циклогексен-1-иминия (LXXVI) с сероводородом в ДМФА при  $-60^\circ\text{C}$  в присутствии триэтиламина приводит к 3-хлор-2-циклогексен-1-тиону (LXXXVIII). Таким образом, было впервые получено соединение, содержащее группировку  $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{S}$ . Хлортион (LXXXVIII) является стабильным интермедиатом гидротиолиза солей (LXXVI), так как при  $20^\circ\text{C}$  он мгновенно реагирует с аминами, образуя енаминотиокетоны (XXXII) [6, 22].

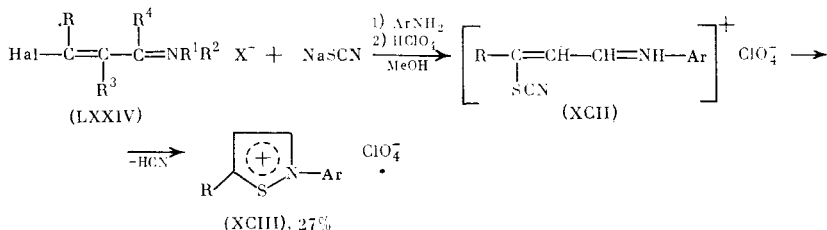


Кроме того, установлено [6], что при реакции перхлората 3-хлор-3-фенил-2-пропен-1-N,N-диметилиминия (LXXIV) с сероводородом в ДМФА при  $-60^\circ\text{C}$  прежде всего отщепляется диметиламин, а не хлористый водород, и образуется соединение (XC) состава  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClS}_3$ . В этом случае гидротиолиз иминиевой группы должен был бы привести к 3-хлор-3-фенил-2-пропен-1-тиалу (LXXXIX), однако выделить его в индивидуальном состоянии не удалось. Отсутствие разрешенных сигналов в ИК-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ - и ПМР-спектрах полученного продукта (XC) указывало на его полимерную структуру.

Продукт гидротиолиза (XC) быстро реагирует с диметиламином или пиперидином при  $20^\circ\text{C}$  [6]. Выделенные при этом гидрохлориды аминов свидетельствуют об участии в реакции связи  $\text{C}-\text{Cl}$ . Однако продуктами аминотиаза оказались не 3-(N,N-диметиламино) (пиперидино)-3-фенил-2-пропен-1-тиали (XCI), а изомерные им енаминотиокетоны (VIII), идентичные ранее описанным [70]. Вероятно, образующиеся вначале тиали (XCI), подобно своим кислородным аналогам [55, 72], в присутствии аминов изомеризуются, что и определяет конечный итог аминотиаза продукта (XC).

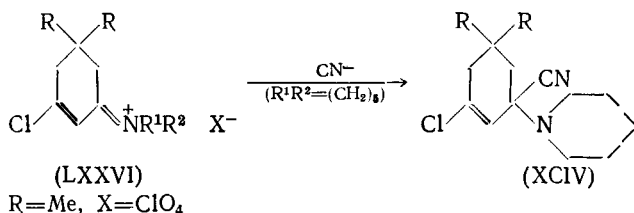


**Реакция с тиоцианатами щелочных металлов.** Последовательное взаимодействие 3-хлор-2-пропен-1-иминиевых солей (LXXIV) с тиоциановой кислотой и первичными ароматическими аминами приводит к солям 1,2-тиазолия (XCIII) [2]. Авторы [2] полагают, что реакция протекает через промежуточное образование 3-тиоцианато-2-пропен-1-иминиевых солей (XCII):



Реакция солей  $\text{ClCR}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}^1\text{R}^2 \text{X}^-$  с KSCN (NaSCN) в ацетонитриле или ДМФА в присутствии каталитических количеств иодида тетраалкиламмония или краун-эфира приводит к 3-тиоцианатозамещенным солям  $\text{NCSCR}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NR}^1\text{R}^2 \text{X}^-$ , где  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{Ar}$ , нафтил, антрил, гетарил,  $\text{PhCH}=\text{CH}$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2=\text{Alk}$ ,  $\text{Ar}$  или  $\text{R}^1\text{R}^2=(\text{CH}_2)_4$ ,  $(\text{CH}_2)_2 \times \text{O}(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ , с выходом 44–97% [73].

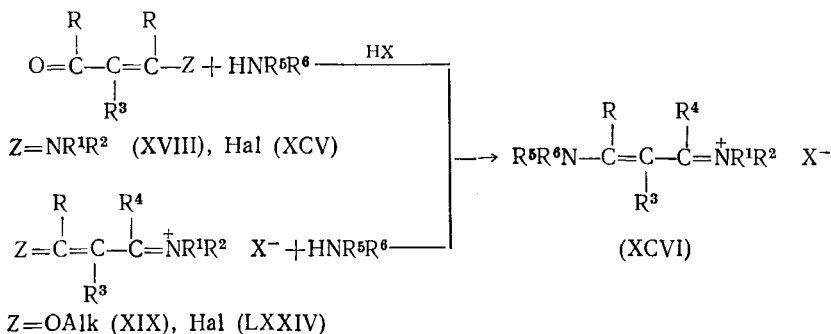
**Цианолиз.** Продуктом реакции 3-хлор-5,5-диметил-2-циклогексен-1-пиперидиния (LXXVI) с цианистым калием в ДМФА является 1-циано-1-пиперидино-3-хлор-5,5-диметил-2-циклогексен (XCIV) [6].



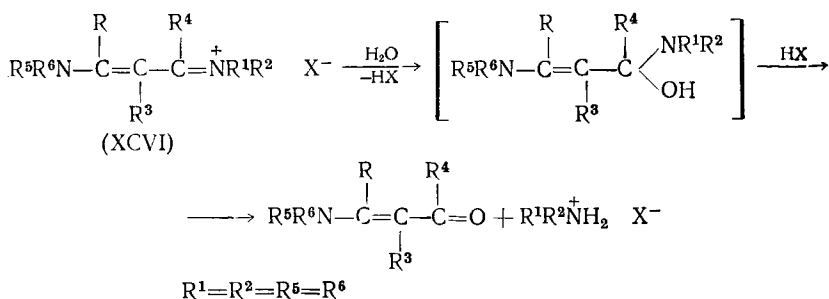
Образование геминального аминонитрила (XCIV) свидетельствует о том, что на первой стадии суммарной реакции нуклеофильного замещения в солях типа (LXXVI) «мягкий» нуклеофил присоединяется к связи  $\text{C}(1)=\text{N}^+$ , а не к связи  $\text{C}(2)=\text{C}(3)$ .

## V. β-АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ИМИНИЯ

Для синтеза солей енаминоиминов (XCVI) чаще всего используются реакции соединений, содержащих β-аминовинилкетонную (XVIII) или β-галогенвинилкетонную (XCV) группировку, а также реакции β-гетерофункциональных α,β-ненасыщенных солей иминия (XIX), (LXXIV) с различными аминами [1]:

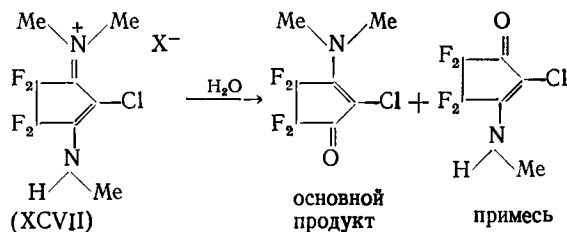


**Гидролиз.** Гидролиз солей енаминоиминов (XCVI), симметрично замещенных у атомов азота, можно представить схемой:

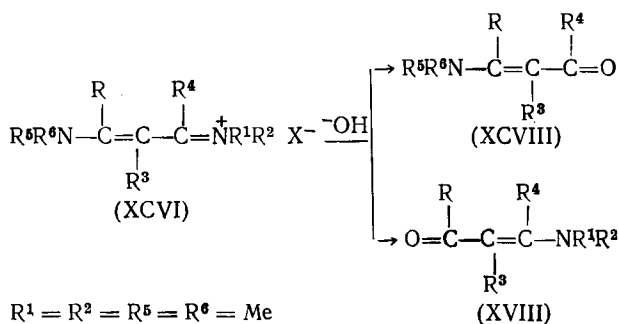


В зависимости от строения солей эта реакция осуществляется в кислой, нейтральной или основной среде [1]. N-Арилзамещенные соли инденовых енаминоиминов более устойчивы к гидролизу, чем незамещенные у атома азота [74].

В случае несимметрично замещенных солей енаминоиминов встает вопрос, на какой из углеродных атомов направляется атака нуклеофила. В работе [75], посвященной гидролизу соли 3-(N-метиламино)-2-хлор-4,4,5,5-тетрафтор-2-циклопентен-1-N,N-диметилиммина (XCVII), а также в обзоре [1] подчеркивается влияние стерического фактора на исход гидролиза.

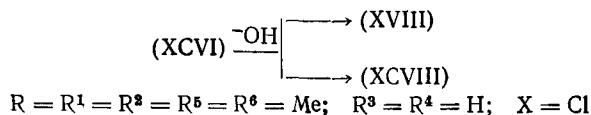


С этих же позиций трактуется и направление гидролиза тетразамещенных солей аминопропенимина (XCVI) [1].



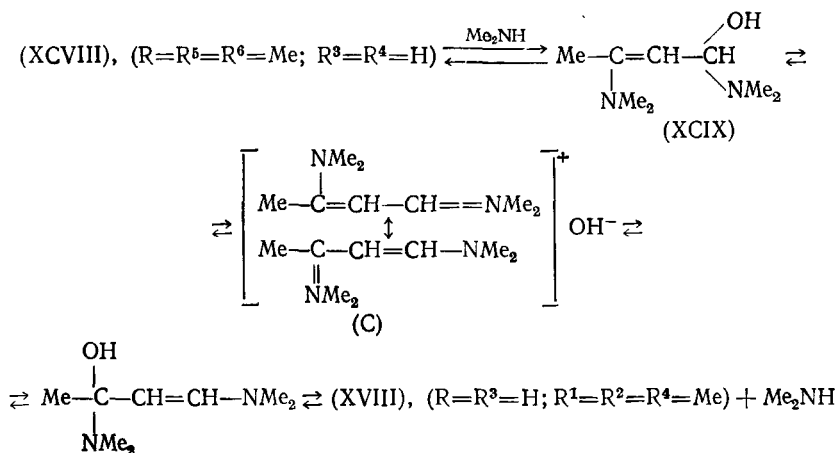
При R=Me, Ph и R<sup>4</sup>=H в основном образуется енаминоальдегид (XCVIII), а изомер (XVIII) является побочным продуктом.

В [76] механизм этой реакции трактуется иным образом. При гидролизе хлорида 3-метил-3-(N,N-диметиламино)-2-пропен-1-N,N-диметилимминия (XCVI) водной щелочью выделено два изомера — 4-(N,N-диметиламино)-3-бутен-2-он (XVIII) и 3-(N,N-диметиламино)-2-бутен-1-аль (XCVIII):

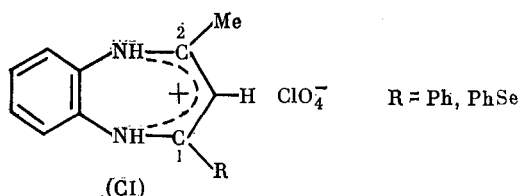


Гидролиз соли (XCVI) при 25°С и пониженном давлении приводит к альдегиду (XCVIII) с выходом 55%. Образование двух изомеров (XVIII) и (XCVIII) при гидролизе соли (XCVI) авторы [76] объяснили способностью альдегида (XCVIII) легко изомеризоваться в кетон (XVIII) при действии диметиламина. Предполагалось, что образую-

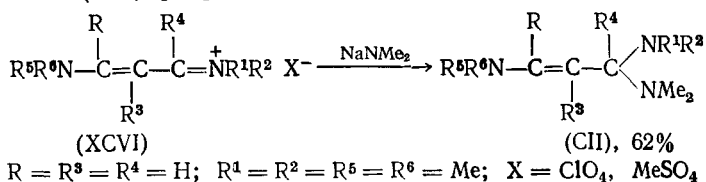
щийся в результате присоединения диметиламина к альдегиду (XCVIII) *гем*-гидроксиамин (XCIX) находится в равновесии с диссоциированной формой (C). Ее мезомерный катион после рекомбинации с гидроксил-ионом и элиминирования диметиламина превращается в альдегид (XCVIII) или кетон (XVIII).



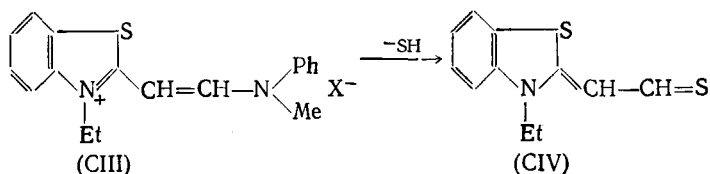
На направление гидролиза солей енаминоиминов влияет и электронная природа заместителей. Так, при гидролизе солей бенздиазепиния (CI) [76, 77] электронные эффекты заместителей являются определяющими, поскольку гидроксил-ионом атакуется стерически наиболее экранированный атом углерода C(1).



**Аминолиз.** Аминолиз солей енаминоиминов чаще всего заканчивается переаминированием и имеет малое препаративное значение [78]. Реакция протекает, вероятно, через образование *гем*-диамина. При взаимодействии солей 3-(N,N-диметиламино)-2-пропен-1-N,N-диметилимина (XCVI) с N,N-диметиламидом натрия в бензоле получен устойчивый аминаль (CII) [79].

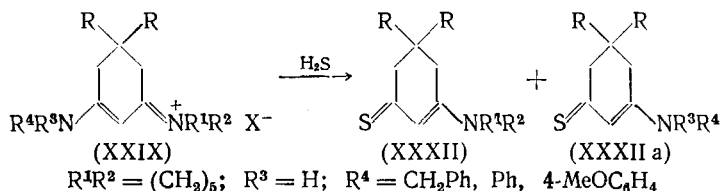


**Гидротиолиз.** Гидротиолиз енаминоиминов впервые описан на примере реакции соли 3-этил-2-[2-(N-метил-N-фениламино)винил]бензотиазолия (CIII) с гидросульфидом натрия в метаноле, приводящей с хорошим выходом к енаминотиалу (CIV) [29].

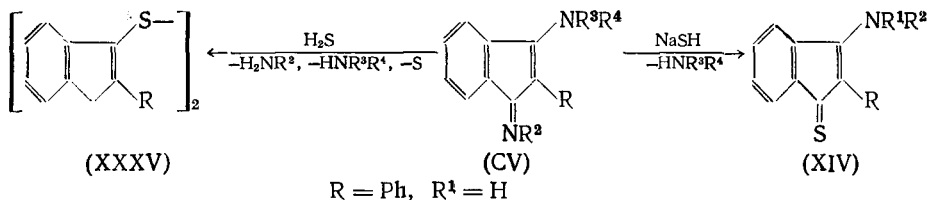


Гидротиолиз солей 3-пиперидино-2-циклогексен-1-иминия (XXIX) протекает неоднозначно. Атомы C(1) и C(3) в них имеют близкие зна-

чения индексов реакционной способности [23], что, по-видимому, является причиной одновременного образования двух енаминотиокетонов (XXXII) и (XXXIIa).



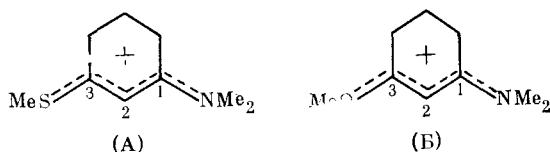
Реакция 3-амино-2-фенилинден-1-иминов (CV) с сероводородом в присутствии пиперидина приводит к продукту восстановления — бис(инденил)дисульфиду (XXXV), а с гидросульфидом натрия образуются енаминотиокетоны (XIV) [34].



#### VI. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В 3-АЛКОКСИ- И 3-АЛКИЛТИОЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЯХ 2-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ИМИНИЯ

Методом ППДП/2 в оригинальной параметризации были рассчитаны катионы 3-метилтио- (А) и 3-метокси-2-циклогексен-1-*N,N*-диметилиминия (Б) [6]. Результаты расчета, приведенные только для химически активного фрагмента  $\text{X}-\text{C}=\text{C}=\text{N}^+\text{Me}_2$ , отражены на молекулярных диаграммах (А) и (Б) (см. таблицу) (первоначальная локализация положительного заряда в катионах (А), (Б) энергетически более

Результаты расчета катионов 3-метилтио- (А) и 3-метокси-2-циклогексен-1-*N,N*-диметилиминия (Б)



Атом или связь	Форма (А)			Форма (Б)		
	$q_i, e$	$k_i$	$w$	$q_i, e$	$k_i$	$w$
N	-0,063	—	—	-0,071	—	—
C (1)	0,275	0,36	—	0,280	0,42	—
C (2)	-0,104	—	—	-0,191	—	—
C (3)	0,211	0,26	—	0,312	0,25	—
S	0,021	—	—	—	—	—
O	—	—	—	-0,182	—	—
C (1)=N <sup>+</sup>	—	—	1,560	—	—	1,518
C (1)=C (2)	—	—	1,420	—	—	1,152
C (2)=C (3)	—	—	1,642	—	—	1,588
C (3)—S	—	—	1,071	—	—	—
C (3)—O	—	—	—	—	—	1,147

Обозначения:  $q_i$  — заряды на атомах;  $k_i$  — относительный вклад атомных  $\pi$ -орбиталей в низшую свободную молекулярную орбиталь;  $w$  — индексы связей по Вибергу.

выгодна на  $\sim 2$  эВ на атоме N, чем на атомах O или S). Анализ молекулярных диаграмм показал, что в случае 3-метилтиозамещенного катиона (А) предпочтительна атака нуклеофилов, как «мягких», так и «жестких» на связь  $C=\overset{+}{N}$  — это направление реакции подчиняется орбитальному и зарядовому контролю. В случае 3-метоксизамещенного катиона (Б) «мягкие» нуклеофилы должны реагировать преимущественно по связи  $C=\overset{+}{N}$  (превалирует орбитальный контроль), а «жесткие» — по связи  $C-O$  (превалирует зарядовый контроль), что может объясняться более высокой электроотрицательностью группы MeO по сравнению с MeS.

\* \*  
\*

Таким образом, проблема анализа рассмотренных превращений довольно сложна, так как в большинстве опубликованных работ (весьма многочисленных, ср. [80]) не предусматривалось целенаправленное изучение реакций ненасыщенных солей иминия с нуклеофилами в сопоставимых условиях. Известны примеры гидролиза, аминолиза, гидротииолиза таких солей как по атому C(1), так и по атому C(3) или же по обоим электрофильным центрам. Сделать правильный вывод о ходе процесса иногда затруднительно из-за гидролиза конечного продукта и наличия других побочных реакций. Однако практическую полезность дальнейшего углубленного изучения нуклеофильного замещения в солях иминия продемонстрировали недавние работы [6, 81], в которых показаны пути синтеза новых тиопроизводных циклогексена и индена на основе этих реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейманис Я. Ф. Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енаминотионов. Рига: Зинатне, 1974.
2. Liebscher J., Hartmann H. *Synthesis*, 1979, p. 241.
3. Рыбинская М. И. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1967, т. 12, с. 11.
4. Rapoport Z. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1969, v. 7, p. 1.
5. Texier F., Henri-Rousseau O., Bourgois J. *Bull. Soc. Chim. France*, 1979, p. 86.
6. Усов В. А., Тимохина Л. В., Шагун В. А., Сидоркин В. Ф., Воронков М. Г. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1816.
7. Фрейманис Я. Ф., Ванаг Г. Я. Журн. общ. химии, 1961, т. 31, с. 1945.
8. Eistert B., Haupter F. *Ber.*, 1959, B. 92, S. 1921.
9. Arnold Z. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1959, v. 24, p. 760.
10. Фрейманис Я. Ф., Ванаг Г. Я. Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 336.
11. Bigneat J., Quiniou H., Lozac'h N. *Bull. Soc. chim. France*, 1969, p. 127.
12. Bigneat J., Quiniou H., Lozac'h N. *Ibid.*, 1966, p. 1699.
13. Bigneat J., Quiniou H. *Ibid.*, 1966, p. 1180.
14. Clesse F., Quiniou H. *Ibid.*, 1969, p. 1940.
15. Лавлинская Л. И., Пестунович В. А., Цетлин Я. С., Усов В. А., Воронков М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2091.
16. Koserski L., Dabrowski J. *Org. Magn. Reson.*, 1972, v. 4, p. 253.
17. Buggle K., O'Sullivan D., Ryan N. D. *Chem. Ind.*, 1974, p. 164.
18. Усов В. А., Корчевин Н. А., Цетлин Я. С., Воронков М. Г. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 410.
19. Усов В. А., Петриашвили К. А., Воронков М. Г. Там же, 1980, т. 16, с. 1550.
20. Тимохина Л. В., Цетлин Я. С., Цетлина Е. О., Усов В. А., Воронков М. Г. Там же, 1978, т. 14, с. 666.
21. Тимохина Л. В., Усов В. А., Воронков М. Г. Там же, 1978, т. 15, с. 2226.
22. Усов В. А., Тимохина Л. В., Воронков М. Г. Там же, 1980, т. 16, с. 226.
23. Тимохина Л. В., Усов В. А., Цетлин Я. С., Цетлина Е. О., Воронков М. Г. Там же, 1979, т. 15, с. 82.
24. Тимохина Л. В., Усов В. А., Воронков М. Г. XV Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Уфа, 1979, с. 170.
25. Фрейманис Я. Ф., Накеле В. А., Ванаг Г. Я. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1965, с. 561.
26. Arnold Z., Zemlicka J. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1959, v. 24, p. 786.
27. Тимохина Л. В., Усов В. А. Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 1553.
28. Alt G. H., Speziale A. J. *J. Org. Chem.*, 1964, v. 29, p. 794.
29. Свешиников Н. И., Левкоев И. И., Вомпе А. Ф., Портная Б. С. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, с. 281.
30. Leonard N. J., Adamcik J. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 595.
31. Накеле В. А., Фрейманис Я. Ф. Журн. орган. химии, 1968, т. 4, с. 1104.

32. *Reliquet A., Clesse F., Quiniou H.* Comp. rend., 1972, t. 274C, p. 2198.
33. *Reliquet A., Reliquet-Clesse F.* Ibid., 1972, t. 275C, p. 689.
34. *Цетлин Я. С., Усов В. А., Воронков М. Г.* Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 1945.
35. *Gerlach D. N., Holm R. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3457.
36. *Усов В. А., Цетлин Я. С., Воронков М. Г.* Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1975, № 4, с. 159.
37. *Матъе Ж., Панико Р.* Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975, с. 533.
38. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973, с. 84.
39. *Корчевин Н. А., Усов В. А., Воронков М. Г.* Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1829.
40. *Усов В. А., Корчевин Н. А., Петриашвили К. А., Дорофеев И. А., Опарина Л. А.* IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛатвССР, 1980, с. 63.
41. *Hartke K., Hoffmann R.* Ann. Chem., 1980, S. 483.
42. *Hoffmann R., Hartke K.* Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 919.
43. *Hoffmann R., Hartke K.* Ann. Chem., 1977, S. 1743.
44. *Лавлинская Л. И., Пестунович В. А., Цетлин Я. С., Усов В. А., Воронков М. Г.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2091.
45. *Seitz G., Schmiedel R., Mann K.* Synthesis, 1974, p. 578; C. A., 1975, v. 82, 16360.
46. *Clesse F., Quiniou H.* Comp. rend., 1971, t. 272C, p. 326.
47. *Rasmussen J. B., Shabana R., Lawesson S.-O.* Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 197.
48. *Корчевин Н. А., Усов В. А., Опарина Л. А., Дорофеев И. А., Цетлин Я. С., Воронков М. Г.* Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 1842.
49. *Allmann R., Debaedemalker T., Mann K., Matusch R., Schmiedel R., Seitz G.* Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 2208.
50. *Gattow G., Hanewald K.* Ibid., 1976, B. 109, S. 3243.
51. *Meslin J.-C., Quiniou H.* Comp. rend., 1971, t. 273C, p. 148.
52. *Гольдфарб Я. Л., Калик М. А.* Химия гетероцикл. соединений, 1972, с. 902.
53. *Matusch R., Schmiedel R., Seitz G.* Ann. Chem., 1979, S. 595.
54. *Arnold Z., Zemlicka J.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, v. 24, p. 2378.
55. *Arnold Z., Zemlicka J.* Ibid., 1959, v. 24, p. 2385.
56. *Arnold Z., Holý A.* Ibid., 1961, v. 26, p. 3059.
57. *Liebscher J., Hartmann H.* J. prakt. Chem., 1976, B. 318, S. 705.
58. *Alt G. H., Speziale A. J.* Tetrahedron Letters, 1963, p. 111.
59. *Liebscher J., Hartmann H.* Z. Chem., 1975, B. 15, S. 302.
60. *Liebscher J., Hartmann H., Neumann B.* Пат. ГДР 137583 (1979); C. A., 1980, v. 92, 94065.
61. *Liebscher J., Hartmann H.* Пат. ГДР 135904 (1979); C. A., 1980, v. 92, 6567.
62. *Черницын О. М.* Журн. общ. химии, 1944, т. 17, с. 186.
63. *Campaigne E., Cline R. E., Kaslow C. E.* J. Org. Chem., 1950, v. 15, p. 600.
64. *Micaelis A., Hölken A.* Ann. Chem., 1904, B. 331, S. 245.
65. *Бискупская Д. И., Воропаева А. В.* Химия гетероцикл. соединений, 1971, с. 1688.
66. *Gleu K., Schaarschmidt R.* Ber., 1939, B. 72, S. 1246.
67. *Jonescu M., Vlassa M.* Rev. Roum. chim., 1971, t. 16, p. 743; C. A., 1971, v. 75, 49372.
68. *Свешников Н. Н., Левкоев И. И., Широкова Н. И., Дамир Н. А.* Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 1091.
69. *Liebscher J., Hartmann H.* Z. Chem., 1972, B. 12, S. 417.
70. *Liebscher J., Hartmann H.* Ibid., 1974, B. 14, S. 189.
71. *Hartmann H., Liebscher J., Meissner A.* Пат. ГДР 91670, 1972; C. A., 1973, v. 78, 58235.
72. *Филякова В. И., Пашкевич К. И., Постовский И. Я.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2651.
73. *Liebscher J.* Пат. ГДР 137101 (1979); C. A., 1980, v. 92, 110658.
74. *Усов В. А., Фрейманис Я. Ф.* Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1969, с. 616.
75. *Parker Ch. O.* J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 2183.
76. *Reid W., Höhne W.* Ber., 1954, B. 87, S. 1801.
77. *Юрьев Ю. К., Магдасиева Н. Н., Тугоз В. В.* Журн. орган. химии, 1965, т. 1, с. 163.
78. *Eisert B., Arnemann F., Haupter F.* Ber., 1955, B. 88, S. 939.
79. *Bredereck H., Effenberger F., Gleiter R., Hirsch K. A.* Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 1010.
80. *Хюниг С.* Успехи химии, 1967, т. 36, с. 693.
81. *Дорофеев И. А., Усова Т. Л., Бочкарева Е. В., Усов В. А.* XVI Конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тез. докл. Рига: ИОС АН ЛатвССР, 1984, с. 168.

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР