

УДК 547.283.2 : 547.383 : 547.573

© 1990 г.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТИОАЛЬДЕГИДОВ

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

Систематизированы и обобщены данные о синтезе тиоальдегидов — малоизученного класса органических соединений серы. Рассмотрены различные типы малоустойчивых и стабилизированных электронными и стерическими факторами тиоальдегидов. Обсуждены их физические, спектроскопические и химические свойства. Показана важная роль тиоформильных соединений как интермедиатов и синтонов.

Библиография — 92 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	649
II. Тиоформальдегид и тиоацетальдегид	650
III. Алкокси-, ацил- и алкоксикарбонилтиоформальдегиды	650
IV. α, β -Ненасыщенные и ароматические тиоальдегиды	652
V. Стерически стабилизированные тиоальдегиды	666
VI. Физические свойства соединений с тиоальдегидной группой	667
VII. Химические свойства тиоформильных соединений	669

I. ВВЕДЕНИЕ

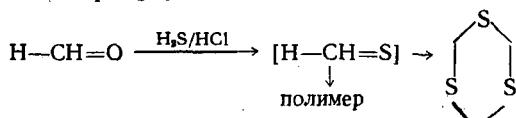
Химия альдегидов успешно развивается с начала прошлого столетия. Они широко используются в синтезе ацеталей, оксимов, гидразонов, карбоновых кислот, аминов, спиртов, диолов и др., в производстве полимеров, лекарственных и парфюмерных препаратов, красителей, пестицидов, взрывчатых веществ и т. д. [1]. Однако их сернистые аналоги — тиоальдегиды (ТА) долгое время оставались без внимания. Это было связано с тем, что исторически сложилось мнение о крайней неустойчивости ТА, а следовательно, о связанных с этим трудностях при их синтезе и изучении.

Первые сообщения о стабильных ТА появились лишь в 1960 г. [2, 3]. Вероятно, они и инициировали развитие химии этого класса соединений. Из появившихся во второй половине нашего столетия отдельных публикаций все яснее вырисовывалась роль ТА как важных интермедиатов и синтонов в органической химии, а также практически полезных веществ. Так, например, 5-тиоформилдипирриметан использован в качестве ключевого соединения в полном синтезе хлорофилла [3]. Через ТА, производные меркаптоацетидиона, пенициллины превращены в биосинтетически важные пептиды [4, 5]; тиоформилметиленовые производные гетероциклических оснований начали использоваться при создании фоточувствительных материалов [3]. В настоящее время интерес к ТА значительно возрос. Все чаще стали появляться сообщения о генерировании и превращениях тиоформальдегида, тиоацетальдегида (гл. II), тиоакролеина и тиобензальдегида (гл. IV), которые ранее не привлекали внимания вследствие их крайней неустойчивости. Современные физико-химические методы позволили установить продолжительность жизни этих соединений, получить их спектроскопические характеристики и выявить промежуточное участие в ряде химических реакций. Наметились тенденции целенаправленного синтеза достаточно устойчивых ТА, стабилизированных электронными (гл. IV) или стерическими (гл. V) факторами заместителей. Все большее внимание уделяется исследованию свойств ТА.

Химия ТА в основном развивается за рубежом, и им уже посвящены разделы в нескольких германоязычных обзора [6—12], к сожалению, далеко не охватывающие всех имеющихся данных. Желание привлечь внимание отечественных исследователей к данному классу соединений вызвало появление настоящего обзора.

II. ТИОФОРМАЛЬДЕГИД И ТИОАЦЕТАЛЬДЕГИД

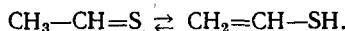
Простейший представитель ТА — тиоформальдегид — чрезвычайно неустойчивое соединение. Его период полураспада составляет ~ 6 мин при давлении 0,01—0,05 Па [11]. Один из начальных (1868 г.) синтетических подходов к тиоформальдегиду основан на ставшей сейчас уже классической реакции формальдегида с сероводородом в присутствии кислотного катализатора [6].



Выделяемые в зависимости от условий реакции продукты превращения тиоформальдегида — 1,3,5-тритиан (тритиоформальдегид) или полиметиленсульфиды — служили косвенным доказательством первичного образования тиоформальдегида. Впоследствии успешная разработка методов синтеза тиоформальдегида в сочетании с современными физико-химическими методами исследования позволили однозначно установить возможность существования мономерного тиоформальдегида [7, 8, 10]. К наиболее результативным достижениям в этой области следует отнести использование техники импульсного термолиза, несомненными достоинствами которого являются очень короткое время реакции (при пониженном давлении) и возможность анализа продуктов пиролиза в газовой фазе. Мономерный тиоформальдегид удалось получить термолизом различных сернистых соединений, например, тиетана, диметилдисульфида, 1,2,4-тритиолана, метансульфенилхлорида [10, 13].

Весьма любопытно, что тиоформальдегид обнаружен в космическом пространстве [10]. Длительное существование таких высокореакционно-способных молекул в межзвездном вакууме и холде возможно благодаря большим межмолекулярным расстояниям. Такие условия и обеспечивают устойчивость индивидуальных молекул тиоформальдегида, обычно столь склонного к олиго- и полимеризации.

Ближайший гомолог тиоформальдегида — тиоацетальдегид — также очень неустойчив. В отличие от тиоформальдегида он может существовать в тautомерной ентиольной форме (этентиол):

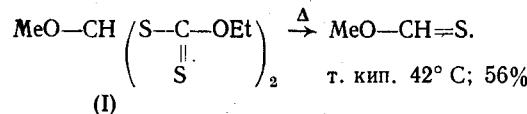


Тиоацетальдегид генерируется различными путями: фотохимическим присоединением сероводорода к ацетилену [10], термолизом этан-1,2-дитиола [10], диметилсульфида [14], реакцией винилхлорида с избытком сероводорода [14]. При термическом разложении 2-винилмеркаптотетрагидропирана выделены изомерные α - и β -тритиоацетальдегиды [15].

III. АЛКОКСИ-, АЦИЛ- И АЛКОКСИКАРБОНИЛТИОФОРМАЛЬДЕГИДЫ

О-Замещенные тиоформиаты ($\text{RO}-\text{CH}=\text{S}$), которые можно рассматривать как алcoxитиоформальдегиды, интересны не только как своеобразные представители тиокарбонильных соединений, но и как реагенты для введения тиоальдегидной функции [16, 17]. О-Этилтиоформиат впервые получен с выходом 33% гидротиолизом этилортотиоформиата [18]. Позднее для синтеза О-алкилтиоформиатов на примере О-метилпроизводного предложен новый, простой и более эффективный путь, исходя из легкодоступного 1,1-дихлорметилметилового эфира [19]. Нагревание образующегося при его реакции с О-этилдитиокарбонатом калия *гем-бис*-(О-этилдитиокарбоната) (I) до 200—220°С приводит к

О-метилтиоформиату. Это соединение чувствительно к кислороду, но может храниться в атмосфере азота при 0° С несколько месяцев.

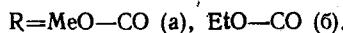
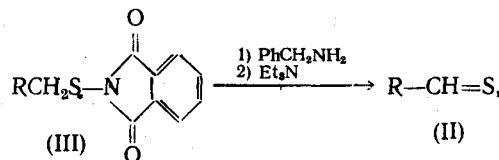


Попытка синтезировать аналогичным путем О-фенилтиоформиат привела лишь к продуктам полимеризации [19].

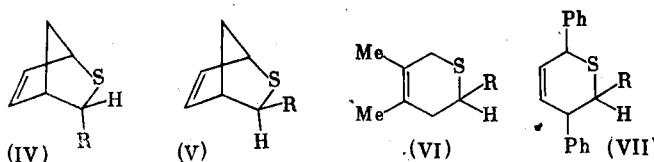
Ацил- и алcoxикарбонилтиоформальдегиды ($\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{S}$, $\text{RO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{S}$) представляют собой особую разновидность тиокарбонильных производных, в которых с группой $\text{CH}=\text{S}$ связана электроноакцепторная карбонильная функция. Такие соединения в мономерном состоянии не выделены. Однако их промежуточное образование использовано для синтеза циклоаддуктов [20—22].

Для синтеза $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{S}$ с $\text{R}=\text{Ph}$, PhNH применяют соли Бунте $\text{RCH}_2\text{SSO}_3\text{Na}$ [20] (см. с. 662), а для получения тиала с $\text{R}=4\text{-BrC}_6\text{H}_4-$ соответствующий α -сульфонилдисульфид $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{SSCH}(\text{SO}_2\text{Tol})\text{COCH}_2\text{H}_4\text{Br}-4$ [21] (см. с. 663). Фотолизом дифенацилсульфида [22] также можно получить $\text{Ph}-\text{CO}-\text{CH}=\text{S}$.

Первые сведения о метоксикарбонилтиоформальдегиде (IIa) содержатся в работе [23]. При изучении реакции N-(метоксикарбонилметилтио)фталимида (IIIa) с бензиламином при комнатной температуре выделен тиоксоамид $\text{PhCH}_2\text{NHCOCSNHCH}_2\text{Ph}$. При этом предполагалось, что промежуточным продуктом этой реакции является метоксикарбонилтиоформальдегид (IIa).



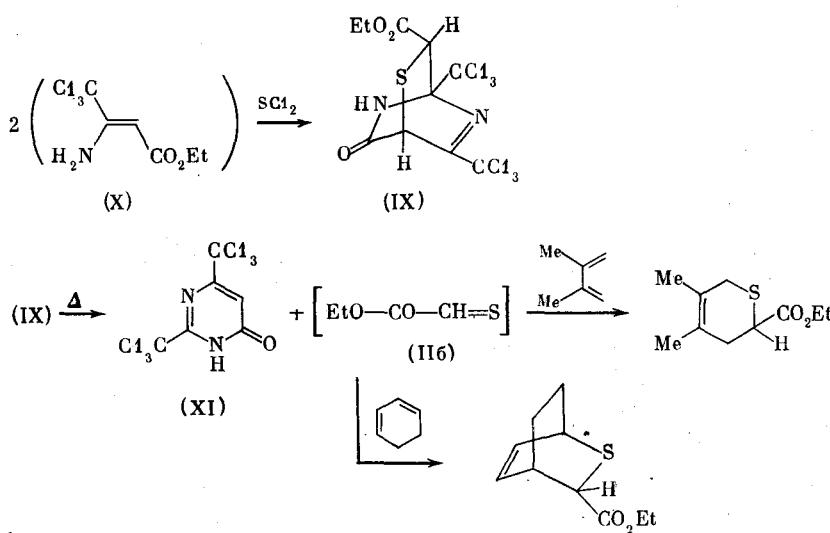
Реакция соединений (IIIa, б) с триэтиламином в присутствии сопряженных диенов приводит *in situ* к соответствующим алcoxикарбонилтиоформальдегидам (IIa, б) [24]. Эндо-(IV)- и экзо-аддукты (V) циклопентадиена и этоксикарбонилтиоформальдегида (IIb) диссоциируют при 111° С, что позволяет осуществить перенос ТА (IIb) к другим сопряженным диенам. Так, при нагревании «кинетической смеси» соединений (IV) и (V) с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном в толуоле под азотом в запаянной трубке при 120° С в течение 21 ч получен индивидуальный аддукт (VI) с выходом 82 %. В случае транс-транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена, который реагирует с малеиновым ангидридом в 114 раз медленнее, чем 2,3-диметил-1,3-бутадиен [25], при кипячении смеси изомеров (IV) и (V) в ксилоле легко образуется аддукт (VII) (смесь стереоизомеров). Таким образом, термическая диссоциация аддуктов (IV) и (V) может быть использована препаративно как источник этоксикарбонилтиоформальдегида (IIb).



Отличными субстратами для получения алcoxикарбонилтиоформальдегидов (II), как и ацилпроизводных, являются соли Бунте [20] и α -сульфонилдисульфиды [21].

1,2-Элиминирование HCl от этоксикарбонилметансульфенилхлорида ($\text{EtO}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{SCl}$) (VIII) при действии на него триэтиламина приводит к этоксикарбонилтиоформальдегиду (IIб) [26]. Его также улавливают различными сопряженными диенами. Выход продуктов [2+4]-циклоприсоединения при этом оказывается удовлетворительным. Однако взаимодействие ТА (IIб) с 1,3-циклогексадиеном сопровождается образованием и других продуктов реакции, вероятно, в результате конкурирующей атаки сульфенилхлорида (VIII) на диен [26].

В качестве нового предшественника алcoxикарбонилтиоформальдегидов (II) рекомендовано производное диазатиабициклооктена (IX) [27]. Последний получен с выходом 34% взаимодействием этил-3-амино-4,4,4-трихлоркротоната (X) с SCl_2 . Нагревание раствора соединения (IX) в хлорбензоле при 80°C вызывает ретро-реакцию Дильса-Альдера и образование, наряду с продуктом (XI), этоксикарбонилтиоформальдегида (IIб), который удалось успешно уловить 1,3-циклогексадиеном или 2,3-диметил-1,3-бутадиеном (выход аддуктов 85% и 48% соответственно).



Этот способ генерирования и улавливания этоксикарбонилтиоформальдегида (IIб) является хорошим дополнением к недавно разработанным изящным методам синтеза тиоформильных соединений [20—22].

Коротко сообщается [26] о синтезе *n*-бутоксикарбонилтиоформальдегида из *n*-бутилглиоксалия и P_4S_{10} , а также об его реакциях с диенами.

IV. α,β -НЕАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ ТИОАЛЬДЕГИДЫ

Пути синтеза α, β -ненасыщенных и ароматических ТА весьма разнообразны. В настоящее время их можно подразделить на 12 общих методов.

1. Тионирование альдегидов

Методы прямого превращения карбонильной (C=O) группы в тиокарбонильную (C=S) [11] для синтеза ТА используются редко. При получении 3-тиоформилиндолизинов (XII) обработкой соответствующих формильных производных применение декасульфида тетрафосфора далеко не столь удобно, как в случае других тионирирующих агентов [28] (таблица, № 1—3). Для синтеза диметиламинотиоакролеина (XIII) использован P_4S_{10} [29], экспериментальные данные, однако, не приводятся.

Взаимодействие 2-пирролидинобензальдегида с реагентом Лоуссона¹ в кипящем толуоле первоначально приводит к соответствующему ТА (XIV) [30].

Изучены реакции сульфида бора с бензальдегидом и его 3-метил- и 3-нитропроизводными [31]. Последнее в реакцию с B_2S_3 не вступает, а в двух остальных случаях выделены циклические тримеры соответствующих ТА — замещенные 1,3,5-тритиана. Этой тримеризации, по-видимому, способствуют катализаторы тионирования (HCl , I_2).

2. Тионирование оксимов и гидразонов

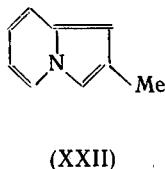
Кипячение оксима (XV) или гидразона (XVI) пурин-6-карбальдегида в среде тиоуксусной кислоты или ее ангидрида приводит к N-ацетилпурин-6-тиокарбальдегиду (XVII) [32] (таблица, № 4).

3. Гидротиолиз солей иминия

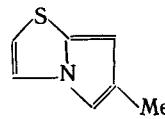
Для синтеза тиоформильных соединений успешно используются соли иминия (таблица, № 5—15).

Первый стабильный тиоальдегид — 3',4-диметил-3-этил-4'-метоксикарбонил-5-тиоформил-5'-2-метоксикарбонилпропионилдипирриметан (XVIII) получен Вудвардом [2] взаимодействием бромида N-этилформиминия (XIX) с сероводородом в присутствии метанолята натрия в смеси бензол — метанол. Чуть позже реакцией соли 1-этил-2-(2-N-метил-N-фениламиноэтенил)бензотиазолия (XX) с гидросульфидом натрия в метаноле синтезирован с хорошим выходом енаминотиаль (XXI) [3].

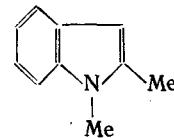
В 1966 г. появилось краткое сообщение [33], в котором впервые поставлена задача синтеза устойчивых ТА из 2-метилиндолизина (XXII), 6-метилпирроло[2,1-*b*]тиазола (XXIII) и 1,2-диметилиндола (XXIV). При этом справедливо предполагалось, что сопряжение тиоформильной группы с атомом азота в гетероцикле может привести к мезомерной стабилизации соответствующих ТА, для синтеза которых использован новый вариант реакции Вильсмайера-Хаака [33].



(XXII)



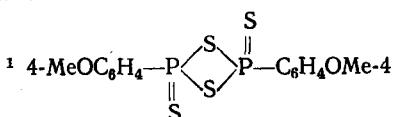
(XXIII)



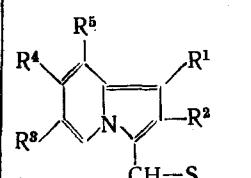
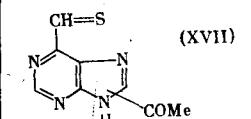
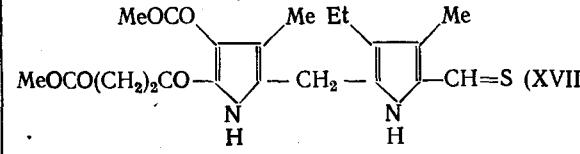
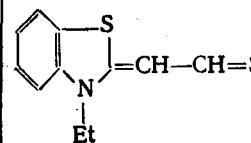
(XXIV)

Обработка исходных соединений (XXII) — (XXIV) в ДМФА хлорокисью фосфора приводит к солям Вильсмайера (XXV) — (XXVII) соответственно, которые при сольволизе *in situ* водным гидросульфидом натрия образуют оранжевые или красные ТА (XII₆), (XXVIII_a), (XXIX).

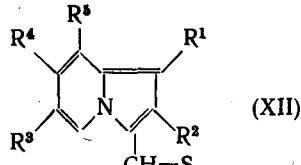
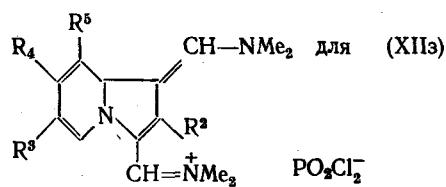
Позднее этим же путем синтезированы и изучены подробнее тиоформильные индолизины (XII), (XXX) [28] и тиоформилпирроло[2,1-*b*]тиазолы (XXVIII), (XXXI) [34]. Электрофильные реакции замещения в индолизинах направлены преимущественно в положение 3 или, если оно занято, в положение 1. Из индолизина, 2-метилиндолизина, 1,2-, 2,6-, 2,7- и 2,8-диметилиндолизинов 3-тиоформилзамещенные (XII_a, б, г—ж) получены с отличным выходом. 2-*тет*-Бутилиндолизин наряду с 3-формилзамещенным (XII_b) образует 5% 1-тиоформилиндолизина (XXXa). Попытки получить 1,3-дитиоформильное производное (XII₃) [28] привели только к полимеру. Вероятно, что при этом две тиоформильные группы взаимно дестабилизированы за счет перекрестного сопряжения.



α , β -Ненасыщенные, ароматические и стерически стабилизированные тиоальдегиды

№ п/п	Реагенты	R-CH=S	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
1	R-CH=O, P_4S_{10}				
2	R-CH=O, P_4S_{10}		88–89	59	[28]
3	R-CH=O, реагент Лоуссона CH=N _X		168–169	76	[28]
			61–63	—	[29]
			—	—	[30]
4		(XVII)	182–184	28	[32]
	(XV): X=OH (XVI): X=NH ₂		—	34	[32]
5	R-CH=NH _{Et} ⁺ Br ⁻ , H_2S		145–146	—	[2]
6	R=CH-CH=N(Me)Ph X ⁻ , $NaSH$		—	—	[3]

7 $R-CH=\overset{+}{N}Me_2PO_2Cl^-$, NaSH
(XXV)



a: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=H$
б: $R^1=R^3=R^4=R^5=H, R^2=Me$
в: $R^1=R^3=R^4=R^5=H, R^2=mpem-Bu$
г: $R^3=R^4=R^5=H, R^1=R^2=Me$
д: $R^1=R^4=R^5=H, R^2=R^3=Me$
е: $R^1=R^3=R^5=H, R^2=R^4=Me$
ж: $R^1=R^3=R^4=H, R^2=R^5=Me$

56,5—58
88—89
139—141
168—169
160—162
140—142
167—170 (разл.)

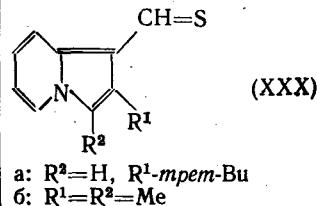
77
86
90
81
86
83
82

[28]
[28]
[28]
[28]
[28]
[28]
[28]

197—200 (полимер)

96 [28]

8 $R-CH=\overset{+}{N}Me_2 PO_2Cl^-$, NaSH
(XXV')



а: $R^2=H, R^1=mpem-Bu$

б: $R^1=R^2=Me$

129—131
158,5—159

5
76

[28]
[28]

9 $R-CH=\overset{+}{N}Me_2 PO_2Cl^-$, NaSH
(XXVI)

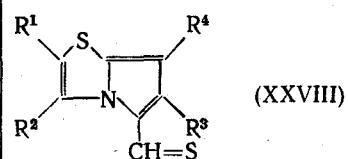


Таблица (продолжение)

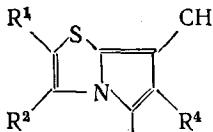
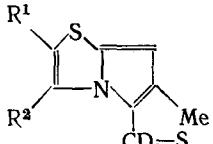
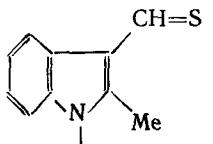
№ п/п	Реагент	R—CH=S	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылка
		a: R ¹ =R ² =R ⁴ =H, R ³ =Me б: R ² =R ⁴ =H, R ¹ =R ³ =Me в: R ¹ =R ² =H, R ³ =R ⁴ =Me г: R ¹ =R ⁴ =H, R ² =Me, R ³ = <i>m</i> - <i>per</i> -Bu д: R ¹ =R ⁴ =H, R ² =R ³ =Me е: R ⁴ =H, R ¹ =R ² =R ³ =Me	101—103 127—128 165—165,5 117—118 152—154 169—170	89 89 71 12 49 77	[34]
10	R—CH=+NMe ₂ PO ₂ Cl ₂ ⁻ , NaSH (XXVI')	 (XXXI)			
		a: R ¹ =R ² =H, R ³ =R ⁴ =Me б: R ¹ =H, R ² =R ³ =R ⁴ =Me в: R ¹ =R ² =R ³ =R ⁴ =Me г: R ¹ =R ³ =H, R ² =Me, R ⁴ = <i>m</i> - <i>per</i> -Bu д: R ¹ =R ³ =H, R ² =R ⁴ =Me	162,5—164,5 195—199 224—226 (разл.) 156—158 161—162	65 92 75 17 4,5	[34]
11	R—CD=+NMe ₂ PO ₂ Cl ₂ ⁻ , NaSH	 (XXXII)			
		a: R ¹ =R ² =H б: R ¹ =R ² =Me	102—104 168—170	78 83	[34]
12	R—CH=+NMe ₂ PO ₂ Cl ₂ ⁻ , NaSH (XXVII)	 (XXIXa)	160 (разл.)	86	[33]

Таблица (продолжение)

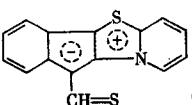
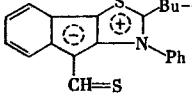
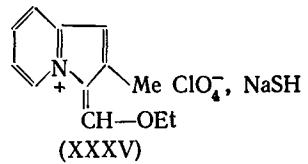
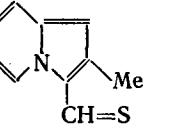
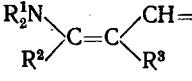
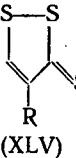
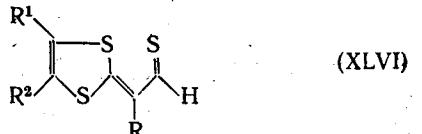
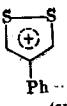
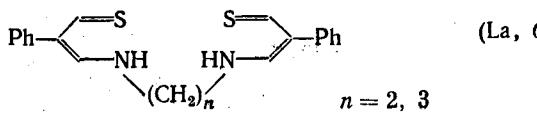
№ п/п	Реагенты	R-CH=S	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
13	$R-CH=NMe_2^+$ ClO_4^- , NaSH (XXXIVa, 6)	 (XXXIIIa)	>215 (разл.)	44	[35]
		 (XXXIIIb)	>215 (разл.)	43	[35]
14	 (XXXV)	 (XIIb)	88—89	33	[28,33]
15	$R-CH=NMe_2PO_2Cl_2^+$, NaSH (XXXVII)	 (XXXVI)			
	a: $R_2^1 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$, $R^2 = R^3 = Ph$		170—171	61	[36]
	б: $R_2^1 = (CH_2)_4$, $R^2 = R^3 = Ph$		163,5—164	33	[36]
	в: $R_2^1 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$, $R^2 = Ph$, $R^3 = H$		139—140	27	[36]
	г: $R_2^1 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$; R^2 , $R^3 = (CH_2)_3$		116—117	50	[36]
	д: $R_2^1 = \text{цикло-}C_6H_{11}$, $R^2 = R^3 = Ph$		136,5	23	[36]

Таблица (окончание)

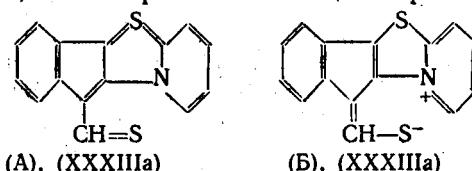
№ п/п	Реагенты	R—CH=S	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки	
16	 $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$ (XLIV)	 (XLVI)				
		a: R = H, R ¹ = R ² = COOMe б: R = Me, R ¹ = R ² = COOMe в: R = Ph, R ¹ = R ² = COOMe г: R = Ph, R ¹ = R ² = COOEt д: R = Ph, R ¹ = H, R ² = COOMe е: R = Me, R ¹ = H, R ² = COPh ж: R = R ¹ = H, R ² = COPh з: R = H, R ¹ = R ² = COPh и: R = Ph, R ¹ = R ² = COPh	88 123—126 152—154 130—134 124 156 разл.—274 152 разл.—198 143	70; 75 75 85; 70 75 50 40 70 74; 70 63; 71	[40, 42] [42] [40, 42] [42] [42] [42] [42] [40, 42] [39, 40]	
17	 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ n = 2, 3	 (La, б)	—	60—80	[43]	
18	PhCO—C(Ph)=CHCl, Na ₂ S	$\text{PhCO}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{S}$ \uparrow $\text{PhCO}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{SH}$	(LI)	84—86	30	[44]
19	PhCOCH ₂ SCH ₂ —C(CH ₃) ₃	(LXXIV)		—	~50	[65]
20	R—Li, EtO—CH=S	(LXXVI)		129—131	16	[17]
21	R—Li, EtO—CH=S	(LXXVIII)		146—147	56	[16]
	R—CH=NNH ₂ , S ₂ Cl ₂	(LXXIX)	»	—	40	[16]

Модифицированная реакция Вильсмайера позволила синтезировать большой ряд 5- и 7-пирроло[2,1-*b*]-тиазолтиокарбальдегидов (XXVIII), (XXXI) [34]. Из 3,6-диметилпирроло[2,1-*b*]-тиазола получена смесь (4 : 1) 5-(XXVIII_д)- и 7-(XXXI_д)-тиоформилзамещенных 3-Метил-6-*тетрет*-бутилпирроло[2,1-*b*]-тиазол также дает смесь, из которой 5-(XXVIII_г)- и 7-(XXXI_г)-тиоформилпроизводные выделены с помощью препаративной ТСХ. Структура 5-тиокарбальдегида (XXVIII_г) надежно подтверждена рентгеноструктурным анализом [34].

Для изучения методами спектроскопии ЯМР и ИК синтезированы дейтерированные ТА (XXXIIa, б) из соответствующих пирроло[2,1-*b*]-тиазолов с использованием D(7)-диметилформамида и хлорокиси фосфора в 1,2-дихлорэтане [34].

Также сообщается [35] о синтезе стабильных тиоформильных производных 10Н-индено[2,1-*a*]-пиридо[2,1-*b*]-тиазола (XXXIII_a, б). При этом вместо ДМФА использован диметилтиоформамид, что позволило повысить выход солей (XXXIV_a) и (XXXIV_b) с 63 и 40% до 93 и 87% соответственно. Это объясняется различной формилирующей способностью ион-парного реакционного интермедиата $\text{Me}_2\text{NCH}-\text{XPOCl}_2\text{Cl}^-$, где X=S или O [35].

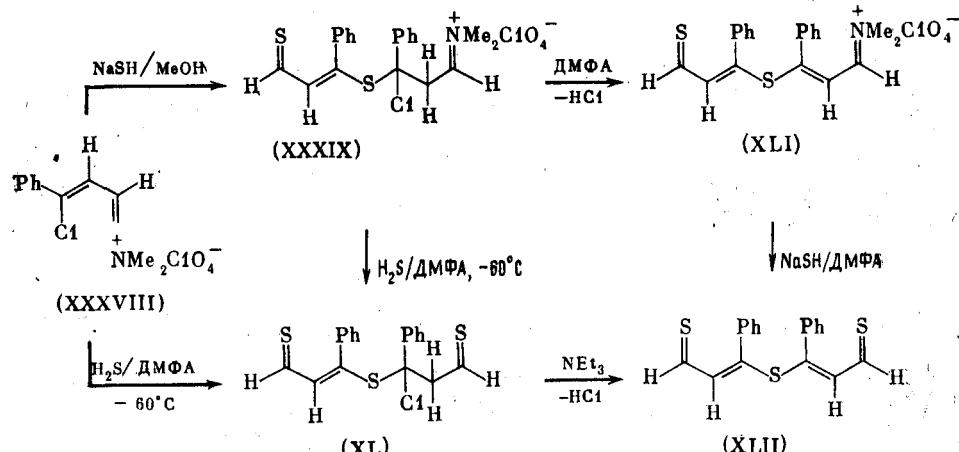
Нейтральная структура (А) тиоальдегида (XXXIIIa), формально содержащая тетраковалентный эндоциклический атом серы, стабилизируется, несомненно, за счет резонансного цвиттер-иона (Б) [35].



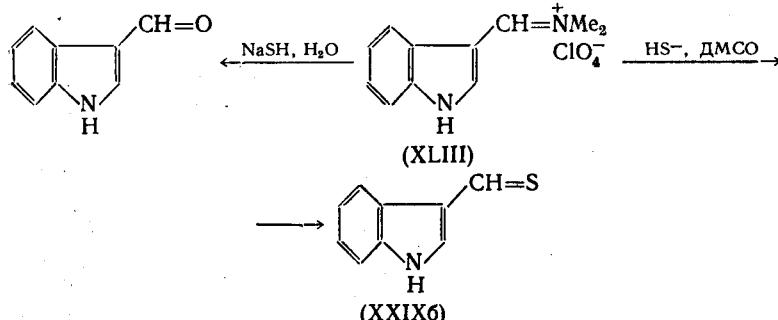
Предложен путь синтеза тиоформилиндолизинов (XII) из этоксими-тилениндолизиневых солей (XXXV) [28, 33]. Он основан на конденса-ции перхлоратов 3Н-индолизиния с триэтилортотиоформиатом с последую-щей обработкой образующихся солей (XXXV) гидросульфидом натрия.

Недавно описан одностадийный метод синтеза алифатических и алициклических енаминотиоальдегидов (XXXVI), включающий последовательную обработку енаминов (XXXVII) ДМФА, POCl_3 , и NaSH [36]. Тиали (XXXVI) — оранжевые или красные кристаллические вещества, устойчивые в течение нескольких месяцев даже при комнатной температуре.

Продемонстрированы новые синтетические возможности гидротиолиза солей типа (XXXVIII) [37]. В зависимости от характера ион-парного состояния реагента и температуры гидротиолиз перхлората 3-хлор-3-фенил-2-пропен-1-N,N-диметилиминия (XXXVIII) приводит к несимметричным сульфидам (XXXIX) или (XL). Продуктами их дегидрогалогенирования являются 1,7-бис-гетерозамещенные дипропенилсульфиды (XLI) и (XLII) соответственно.

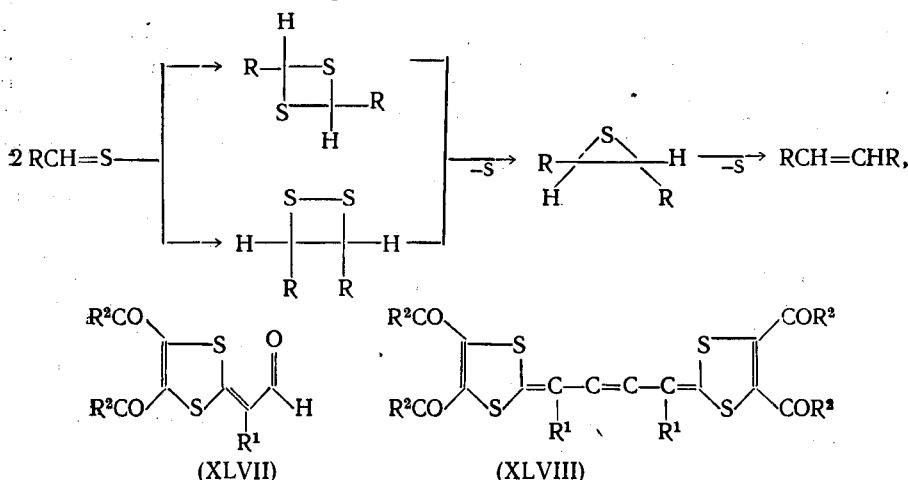


В условиях синтеза 3-тиоформилзамещенных индола и индолизина обработкой соответствующих метиниммониевых солей водным раствором гидросульфида натрия [33], перхлорат N -[(3-индолил)-метил]- N,N -диметилиммония (XLIII) гидролизуется до индол-3-карбальдегида [38]. Гидротиолиз соли (XLIII) легко осуществляется при действии безводного $NaSH$ или сероводорода в диметилсульфоксиде при $20^\circ C$ и приводит к образованию в растворе индол-3-тиокарбальдегида (XXIXб).



4. Алкинилирование 1,2-дитиол-3-тионов

[2+3]-Циклоприсоединение эфиров ацетилендикарбоновой кислоты (XLIV, $R^1=R^2=COOMe$ или $COOEt$) или дibenзоилацетилена (XLIV, $R^1=R^2=COPh$), а также других активированных ацетиленов к 5-незамещенным 1,2-дитиол-3-тионам (XLV) приводит к 2-тиоформилметилен-1,3-дитиолам (XLVI) [39—42] (таблица, № 16). Эти вещества почти всегда содержат примесь изоструктурного альдегида (XLVII). Длительное проведение реакции (24 ч), как и кипячение ТА (XLVI) в бензоле, приводят в основном к алkenам (XLVIII) — продуктам бимолекулярного отщепления тиальной серы по схеме [40]:



5. Аминолиз солей 1,2-дитиолия

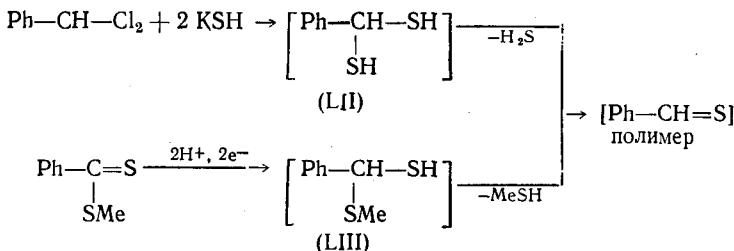
Обработка солей 1,2-дитиолия (XLIX) при $25^\circ C$ эквивалентным количеством этилендиамина в этаноле или trimетилендиамина в бензоле приводит к устойчивым ТА (La, б) [43] (таблица, № 17). Эта реакция открыла удобный синтетический путь к 14-, 15- и 16-членным тетра-аза-макроциклам [43].

6. Гидротиолиз 1-хлор-2-бензоилстирола

Гидротиолиз алкенилхлоридов — распространенный подход к тиокарбонильным соединениям [11]. Этим путем получен 1-тиоформил-1-фенил-2-оксо-2-фенилэтан (LI), существующий в стабильной алкенилтиольной таутомерной форме [44] (таблица, № 18).

7. Расщепление *гем*-дитиолов и их производных

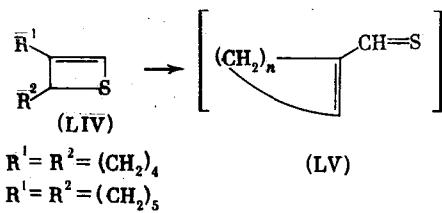
гем-Дитиолы и их S-производные могут расщепляться по одной из связей C—S с образованием тиокарбонильной группы [45]. Так, гем-дитиол (LII), полученный из бензальхлорида и гидросульфида калия, легко превращается в тиобензальдегид [45]. Первичный продукт (LIII) восстановления метилового эфира дитиобензойной кислоты отщепляет метантиол и также превращается в тиобензальдегид, который немедленно полимеризуется [45].



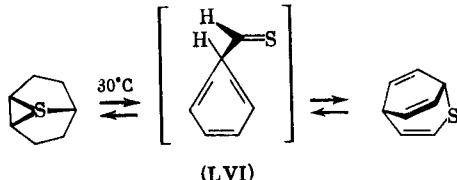
Некоторые 1,3,5-тритианы легко расщепляются при нагревании на исходные ТА [6, 9, 11, 46]. Это может быть использовано для «хранения» соответствующих ТА в виде тримеров с целью последующего изучения.

8. Перегруппировка циклических сульфидов

Спонтанное разложение некоторых 3,4-дизамещенных тиетов (LIV) начинается раскрытием кольца и образованием α, β -ненасыщенных ТА (LV), которые быстро полимеризуются [47, 48]. При взаимодействии соединений (LV, $n=4, 5$) с 2,4-динитрофенилгидразином выделены гидразоны 2-тиоформилциклогексена и -циклогептена [47].

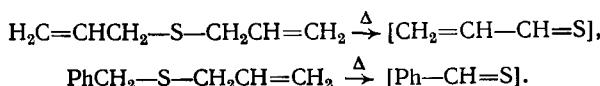


1-Тиоформилциклогептатриен (LVI) является активным интермедиатом при термической изомеризации по схеме [49]:



9. Термолиз ненасыщенных сульфидов

Синтез двух чрезвычайно реакционноспособных соединений — тиоакролеина и тиобензальдегида — удалось осуществить флеш-термолизом диаллилсульфида и аллилбензилсульфида соответственно [50—53]. По данным ИК-спектроскопии тиоакролеин начинает медленно изменяться уже при 77 К, а тиобензальдегид сохраняется вплоть до 110 К [50].

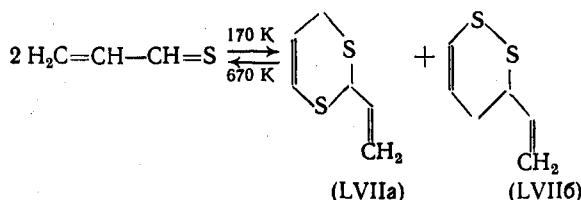


Тиоакролеин идентифицирован в продуктах термолиза диаллилсульфida (550°С, 10—50 мм рт. ст.) методом микроволновой спектроскопии

[51]. При нормальных условиях этот гиаль сохраняется в течение 1—2 мин.

Использование фотоэлектронной спектроскопии (интерпретация «молекулярных отпечатков») в процессе термолиза позволило определить оптимальную температуру образования тиоакролеина из диаллилсульфида (660 К) [52, 53].

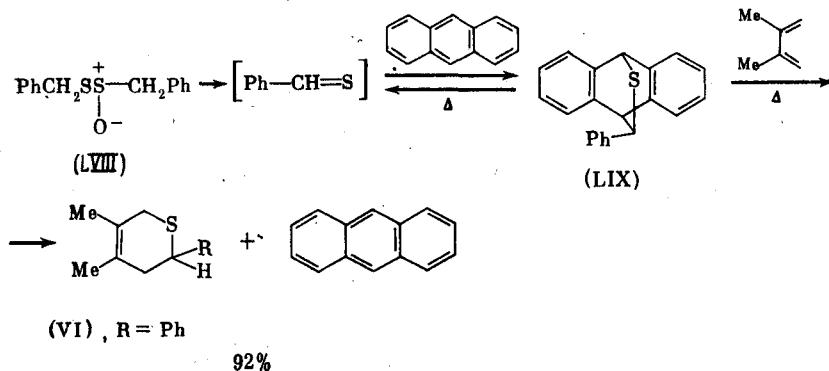
ФЭ-Спектр мономерного тиоакролеина удалось получить при исследовании продуктов термолиза димеров Дильса-Альдера (LVIIa, б). Эта термическая реакция сделала доступным тиоакролеин для препаративных целей и дальнейших спектроскопических исследований [52, 53].



10. Расщепление дисульфидов и их производных

В последние годы выявлены новые предшественники ТА [20, 21, 54]. Ими, в частности, оказались алкилтиосульфинаты, термолиз которых стал общим и удобным методом генерирования ТА [54, 55]. Так, при нагревании S-бензилфенилметантиосульфината (LVIII) в толуоле при 100°С образуется тиобензальдегид. Обусловленное его присутствием голубое окрашивание реакционной смеси (УФ-спектр: λ_{max} 580—590 и 610 нм (плечо), что соответствует спектру тиобензальдегида при 77 К, полученного флеш-вакуумным пиролизом аллилбензилсульфида [50]) при 20°С исчезает через 15 мин [54].

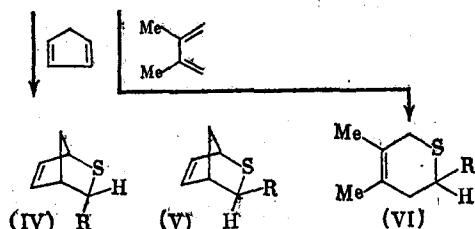
Обычно термодестабилизация проводится в присутствии диенов или антрацена, являющихся «ловушками» ТА [54, 55]. Аддукт с антраценом (LIX) (выход 97%) сам может являться источником тиобензальдегида. Нагревание этого аддукта в присутствии 2,3-диметилбутадиена в запаянной трубке приводит к 2Н-дигидротиану (VI) и антрацену.



Для синтеза ТА с электроноакцепторными заместителями очень удобны доступные соли Бунте (LX) [20]. Они легко подвергаются 1,2-эlimинированию при действии триэтиламина и хлористого кальция. В присутствии сопряженных диенов из них получены соответствующие циклоаддукты (IV)–(VI). В этих условиях S-4-нитробензилтиосульфат натрия (LXd) образует с высоким выходом аддукты (IV)–(VI). В то же время незамещенное бензильное производное (LXg) их вообще не образует. Этот пример свидетельствует о существенной роли CH-кислотности метиленовой группы в соединении (LX) и указывает, что сопряжение тиоформильной функции с бензольным кольцом само по себе еще не может облегчить процесс 1,2-эlimинирования [20].



(LX)

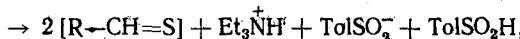
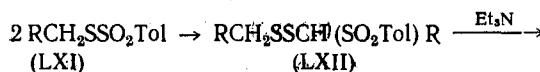


$\text{R}=\text{Et}-\text{CO}$ (a) (гл. III), $\text{Ph}-\text{CO}$ (б) (гл. III), $\text{PhNH}-\text{CO}$ (в) (гл. III), Ph (г),
 $4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (д).

Тиали в среде метанола при 20°C образуют с циклопентадиеном аддукты (IV), (V) с высоким выходом (66—88%), а с менее активным 2,3-диметил-1,3-бутадиеном — с низким. В менее полярной системе (бензол — этанол) выход аддуктов (VI) повышается до 55—65%. Вероятно, при этом ослабляется конкурентная атака нуклеофилов (например, SO_3^{2-}) на ТА.

Способность аддуктов (IV) — (VI) диссоциировать при нагревании делает их ценными источниками реакционноспособных ТА [20].

n-Толуолтиосульфонаты (LXI) легко превращаются в α -сульфонилдисульфиды (LXII), которые при обработке триэтиламином аналогично солям Бунте расщепляются с образованием ТА [21]:

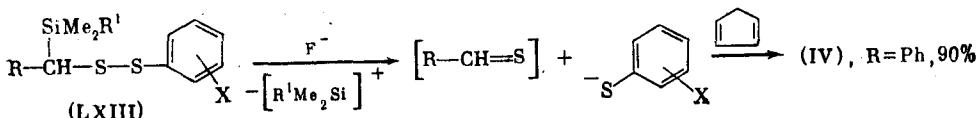


$\text{R}=\text{EtO}-\text{CO}$ (а) (гл. III), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4-\text{CO}$ (б) (гл. III), Ph (в),
 $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (г); $\text{Tol}=4\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

Дисульфиды (LXIIa, б, г) реагируют с триэтиламином при 20°C с раствором циклопентадиена в бензole, образуя соответствующие аддукты (IV) и (V) с преобладанием эндо-изомера (IV). Среди исходных наименее реакционноспособно бензильное производное (LXIIb). Тем не менее в ацетонитриле оно образует аддукты (IVb) и (Vb).

Эта новая реакция генерирования ТА названа процессом фрагментации — элиминирования, протекающим по согласованному механизму [21].

Недавно предложен элегантный и общий метод получения тиоформильных соединений из $[\alpha$ -(диметилорганилсилил)органилметил]- (арил)дисульфидов (LXIII) [56]. Последние при действии аниона F^- легко расщепляются на соответствующий ТА и арилтиолат-анион.



$\text{R}'=\text{Me, Ph}; \text{X}=2\text{-NO}_2, 4\text{-Cl}.$

Эффективность расщепления определяется стабильностью арилтиолат-уходящей группы. 2,4,6-Трихлорфенилдисульфиды (LXIII, $\text{X}=2,4,6\text{-tri-Cl}$) крайне неустойчивы. 2-Нитро- и 4-хлорпроизводные (LXIII, $\text{X}=2\text{-NO}_2$ или 4-Cl) весьма реакционноспособны, а незамещенные дисульфиды (LXIII, X отсутствует) расщепляются только при нагревании.

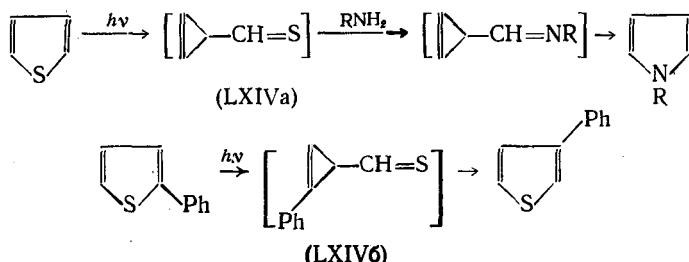
На скорость фрагментации — элиминирования влияет также активность источника иона фтора. В присутствии 18-краун-эфира-6 Cs F или

КФ генерируют ТА медленно при 20°C , тогда как тетрабутиламмоний-фторид ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$) в тетрагидрофuranе действует быстро в температурном интервале от 0°C до -78°C .

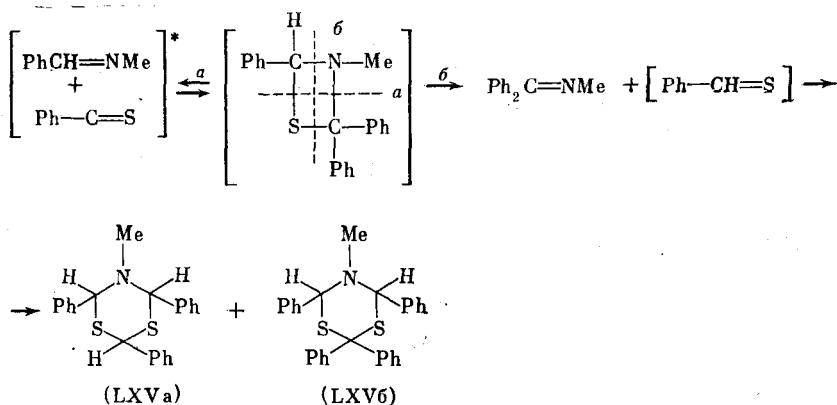
Тиобензальдегид присоединяется к циклопентадиену, образуя смесь экзо- и эндо-циклоаддуктов (V), (IV) в соотношении 1:7. Преобладание эндо-изомера может быть обусловлено кинетическим фактором, однако модели Драйдинга свидетельствуют, что эндоизомеры менее стерически затруднены и поэтому могут быть более стабильны [56].

11. Фотохимические методы

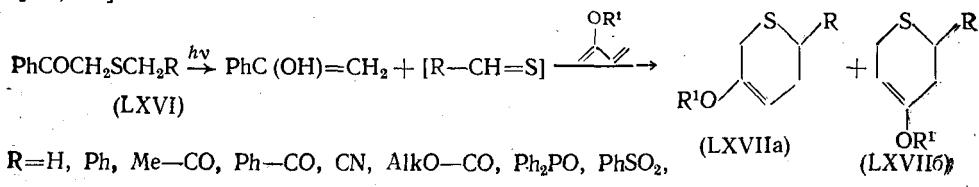
Некоторые виды сопряженных ТА генерируются при фотохимических реакциях и играют в них важную роль [8, 57, 58]. Так, 3-тиоформилциклогептен (LXIVa) является интермедиатом фотолитического превращения тиофена в N-алкилпирролы в присутствии аминов [57]. Образованием фенилциклогептениокарбальдегида (LXIVb) объясняется перегруппировка 2-фенилтиофена в 3-фенилтиофен при воздействии УФ-облучения [58].



Образование полимера при фотолизе ω -бензилмеркаптоацетофенонов, по-видимому, обусловлено промежуточным генерированием моно-мерного тиобензальдегида [8]. Этот же ТА, вероятно, является интермедиатом при образовании замещенных 1,3,5-дитиазина (LXVa, б) и метилимина бензофенона из фотовозбужденного тиобензофенона и N-метилимина бензальдегида [8].



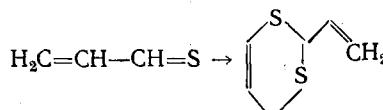
Недавно разработан простой метод синтеза диенофильных ТА путем облучения при 0°C смеси фенацилорганилсульфида (LXVI) с диеном [59, 60].



EtO—CO—CH=CH; R¹=SiMe₂—Bu-*m*—*p*—*em*.

Использование наиболее реакционноспособных диенов (например,

диена Данишевского)² позволяет «уловить» «экзотические» тиоформилсульфон ($\text{PhSO}_2-\text{CH}=\text{S}$) и тиоформилфосфиноксид ($\text{Ph}_2\text{PO}-\text{CH}=\text{S}$), кислородные аналоги которых не известны [60]. В случае α, β -ненасыщенного ТА ($\text{EtO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{S}$) выход аддукта (LXVIIa) невысок (10%), хотя продукты самоконденсации этого тиала не обнаружены. В аналогичных условиях тиоакролеин не удается уловить обычными диенами, так как он стабилизируется в виде димера — 2-винил-1,3-дитиена [59]:

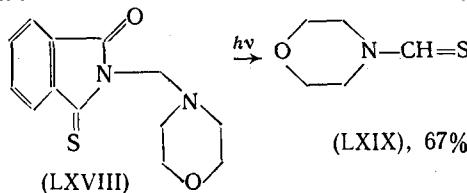


Для синтеза аддуктов (LXVII) необходим избыток диена и тщательно очищенные реагенты, чтобы свести к минимуму каталитическую типальную самоконденсацию [60]. Выходы аддуктов донорно-замещенных ТА существенно зависят от строения диена, природы заместителя R в ТА и от условий реакции.

Регионаправленность циклоприсоединения $\text{R}-\text{CH}=\text{S}$, содержащих электроноакцепторные или донорные заместители R, неодинакова. При наличии акцепторных заместителей ТА реагируют по типу углеродных диенофилов. В противоположном случае они ведут себя аналогично карбонильным диенофилам. Это различие согласуется с квантовохимическими расчетами [60].

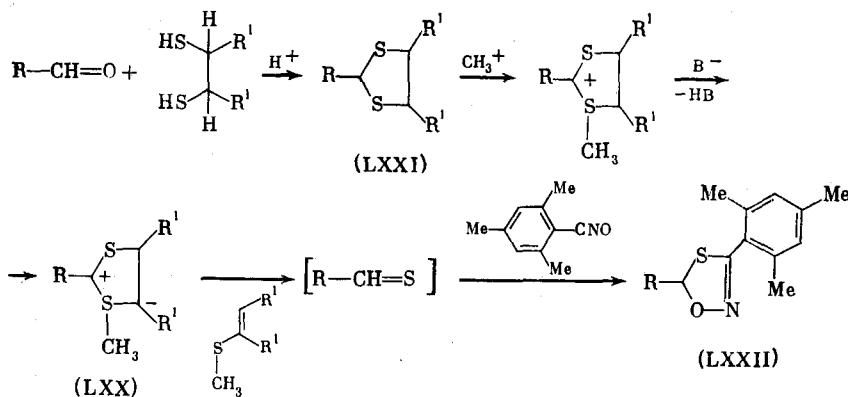
Благодаря различной региоселективности реакций диенов с донорно- или акцепторно-замещенными ТА стал доступным широкий ряд дигидротиопиранов [61].

Своеобразно протекает фотолитическое расщепление N-(N-морфолинометил)тиофталимида (LXVIII) до N-тиоформиламина (LXIX) [62], который относится к простейшим тиоформамидам. Начальной стадией этого процесса, по-видимому, является элиминирование протона из метиленового мостика.



12. Фрагментация S-илидов

В 1985 г. предложен [63] оригинальный способ синтеза ТА, основанный на фрагментации S-илидов типа (LXX), генерируемых из альдегида — кислородного аналога целевого ТА через 1,3-дитиолан (LXXI) по схеме:



$\text{R} = \text{Ph}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \dots$

² $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OSiMe}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OMe}$.

Полученные ТА образуют с N-оксидом мезитонитрила устойчивые 1,4,2-оксатиазолы (LXXII). В отсутствие «ловушки» образуются полимеры или тримеры. Для получения тиоакролеина достаточно обработать дизопропиламидом лития его предшественник — 1,3-дитиолан (LXXI), $R=CH=CH_2$, $R^1=COOMe$.

Таким образом, 1,3-дитиоланы являются удобными реагентами для одноступенчатого синтеза высокореакционноспособных ТА [63, 64].

Этот метод гармонично дополняет фотохимические [59, 60] или термические [50—53] подходы к генерированию ТА. Он предоставляет большие синтетические возможности, чем 1,2-элиминирование, индуцируемое основанием [20, 21], или расщепление [α -(диметилорганилсилил)-органилметил](арил)дисульфидов [56].

V. СТЕРИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТИОАЛЬДЕГИДЫ

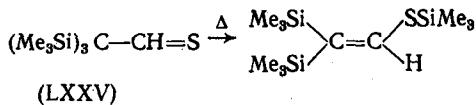
Более 100 лет попытки получения мономерных алифатических ТА были безуспешными [6, 11]. Лишь в 1983 г. удалось синтезировать первый долгоживущий алифатический ТА — 2,2-диметилпропантиаль (LXXIII) [65]. Исходным реагентом для его получения явился фенацил-неопентилсульфид (LXXIV), фотолиз которого в присутствии

5% 2,3-диметилбутадиена приводит к полимеру [*трет*-BuCH—S—]_n с выходом 60%. При нагревании этого полимера в вакууме ($\geq 250^\circ C$) образуется 2,2-диметилпропантиаль (LXXIII) (таблица, № 19).

Продолжительность жизни этого ТА в хлороформе, бензоле, хлористом метилене или эфире при $20^\circ C$ достигает 16 ч. Относительная стабильность ТА (LXXIII), вероятно, обусловлена не только объемной *трет*-бутильной группой, но и чистотой исходных реагентов, что исключает каталитические самопревращения тиала. Действительно, продолжительность его существования в смеси хлороформ-этанол (15 мин) снижается до 5 мин при добавлении триэтиламина и до нескольких секунд в присутствии следов HCl. Мономерный диметилпропантиаль (LXXIII) и его растворы весьма устойчивы на воздухе.

Недавно описан первый стабильный алифатический Si-функциональный ТА — *трис*-(trimетилсилил)этантиаль (LXXV) [17]. Его синтез основан на реакции *трис*-(trimетилсилил)метиллития (LXXVI) с О-этилтиоформиатом в тетрагидрофуране при $-78^\circ C$ (10 мин) и далее при $20^\circ C$ (1,5 ч) (таблица, № 20).

Тиаль (LXXV) — розово-красное кристаллическое соединение, долго сохраняющееся в холодильнике без изменений и устойчивое при $20^\circ C$ на воздухе около недели. Это соединение удается очистить колоночной хроматографией на силикагеле или вымораживанием из пентана при $-78^\circ C$. При $\sim 80^\circ C$ ТА (LXXV) количественно перегруппировывается в 1,1-бис-(trimетилсилил)-2- trimетилсилилтиоэтен.



Первый стабильный экзозамещенный тиобензальдегид — 2,4,6-*трис*-*трет*-бутилтиобензальдегид (LXXVII) — получен взаимодействием 2,4,6-*трис*-*трет*-бутилфениллития (LXXVIII) с О-этилтиоформиатом в тетрагидрофуране с последующей хроматографической очисткой [16]. Другой путь синтеза ТА (LXXVII) основан на реакции гидразона (LXXIX) с двуххлористой серой в присутствии триэтиламина [16] (таблица, № 21).

Тиаль (LXXVII) — поразительно стабильное кристаллическое соединение пурпурного цвета, сохраняющееся при $20^\circ C$ в течение года или при кипячении в бензоле без доступа воздуха в течение двух недель. Незамещенный тиобензальдегид полимеризуется уже при $-160^\circ C$ [50].

VI. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С ТИОАЛЬДЕГИДНОЙ ГРУППОЙ

По данным микроволновой спектроскопии длина связи $C=S$ в мономерном тиоформальдегиде составляет 1,6108 Å [66]. Это значение, большее, чем в формальдегиде для $C=O$ (1,2083 Å) [66], соответствует предсказанному межатомному расстоянию в невозмущенной тиокарбонильной группе — 1,607 Å [11]. Рассчитанный дипольный момент тиоформальдегида равен 1,6474(14) Д [67]. Поскольку μ газообразного $CH_2=S$ составляет 2,27Д [68], это свидетельствует, что полярность связи $C=S$ меньше, чем $C=O$.

Методом микроволновой спектроскопии установлено, что молекула тиоакролеина планарна и имеет дипольный момент 2,61Д [51].

Фотоэлектронные спектры тиоакролеина и акролеина практически одинаковы, с ионизационными пиками при 8,87 и 10,2 эВ соответственно [52].

Примечательно, что масс-спектры гетероциклических ТА — 1,2-диметил-3-тиоформилиндола (XXIXa), 2-метил-3-тиоформилиндолизина (XIIb) и 6-метил-5-тиоформилпирроло[2,1-*b*]тиазола (XXVIIIa) характеризуются интенсивным пиком ($M-45$)⁺, соответствующим потере тиоформильной группы [33].

Положение полосы поглощения тиокарбонильной группы в ИК-спектрах (1100—1270 см⁻¹) в настоящее время надежно определено благодаря успешному развитию химии тиокетонов [11]. Валентные колебания связи $C=S$ в спектрах ТА находятся в той же области. Так, в ИК-спектре тиоформальдегида в инертной газовой матрице при 14 К поглощению тиокарбонильной группы отвечает полоса при 1063 см⁻¹ [69]. Полоса поглощения группы $C=S$ в спектрах стерически стабилизованных ТА — $Me_3C-CH=S$ (LXXXIII) и $(Me_3Si)_3C-CH=S$ (LXXXV) находится при 1085 и 1120 см⁻¹ соответственно [17, 65]. В ИК-спектрах устойчивых гетероциклических ТА (XXIXa), (XII), (XXVIII) содержится сильная полоса в области 985—950 см⁻¹ [33]. На основании изучения эффекта растворителя она относится к колебанию связи $C=S$. В спектре ТА (XXIXa) эта полоса смещается от 978 см⁻¹ в циклогексане до 956 см⁻¹ в 1,1,2,2-тетрабромэтане [33]. В спектре енаминоальдегида (XIII) колебанию $\nu_{C=S}$ отвечает полоса при 1260 см⁻¹ [29].

Электронные спектры ТА характеризуются, как правило, тремя областями поглощения, обусловленными $n \rightarrow \pi^*$ -переходом в видимой части спектра, $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами в УФ-области. Подробно изучены электронные спектры стабильных гетероциклических ТА — тиоформилиндолизинов (XII) [28] и -пирроло[2,1-*b*]тиазолов (XXVIII), (XXXI) [34]. Так, в спектрах 3-тиоформилиндолизинов (XII) имеются четыре группы интенсивных максимумов в интервалах 460—420, 325—300, 275—250 и 230—205 нм ($\log \epsilon > 3,7$). В спектрах 1-тиоформилиндолизинов (XXX) наблюдаются три области сильного поглощения: 460—420, 280—260 и 240—210 нм. Различие в общем виде спектров позволяет легко распознать 1- и 3-тиоформилиндолизины [28]. Спектры 3-тиоформилиндолизинов (XII) характеризуются двумя широкими полосами (~ 520 и ~ 550 нм) малой интенсивности ($\log \epsilon \sim 1,9$ —2,2), не имеющими отчетливого минимума. Эти полосы сдвигаются гипсохромно с увеличением полярности растворителя и относятся к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в тиокарбонильной группе. Причина мультиплетности спектра остается пока неясной. В спектре 2-трит-бутил-1-тиоформилиндолизина (XXXa) в циклогексане имеется очень широкая $n \rightarrow \pi^*$ -полоса с λ_{max} 534 нм ($\log \epsilon \sim 1,84$) и плечом при ~ 570 нм, а в спектре 2,3-диметил-1-тиоформилиндолизина (XXXb) — в интервале от ~ 510 до 560 нм ($\log \epsilon \sim 1,9$) [28].

Аналогичную форму линии и природу полос имеют электронные спектры тиоформилпирроло[2,1-*b*]тиазолов (XXVIII), (XXXI) [34] и 3-тиоформилиндола (XXIXb) [38].

Электронные спектры стерически стабилизованных ТА характеризуются следующими параметрами (приводятся соединение, λ_{max} , нм, (ϵ), растворитель, литературная ссылка): $(CH_3)_3C-CH=S$, 508 (16) (MeCN)

[65]; $(Me_3Si)_3C-CH=S$, 518 (15), 272 (9940), 212 (4320) (C_6H_{12}); 503 (14), 277 (8720), 211 (5330) ($MeCN$) [17]; 2,4,6-*tert*- $Bu_3C_6H_2-CH=S$, 564 (19), 338 (1850) (C_6H_{12}); 552 (19), 340 (1690) ($EtOH$) [16].

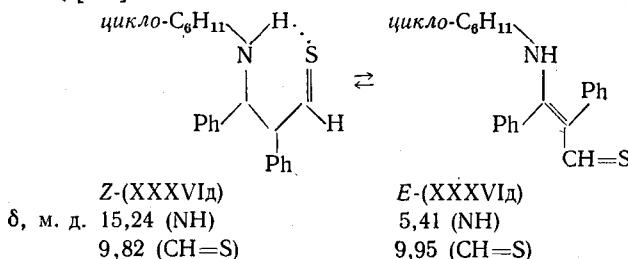
Спектры лабильных тиоакролеина и тиобензальдегида зарегистрированы при 77 К в специально подобранных условиях [50]. Рассчитанные значения λ_{\max} хорошо согласуются с экспериментальными.

	λ_{\max} найдено			λ_{\max} вычислено		
	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{S}$	580	276	—	570	265	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{S}$	575	320	228	567	302, 296	231, 226

В спектрах ЯМР ¹Н тиоальдегидов сигнал тиоформильного протона находится в слабом поле в довольно широком интервале (δ , м. д. от 9 до 13) [17, 29, 28, 33, 34, 36, 38—40, 42, 65].

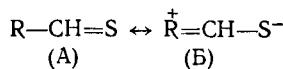
Считается, что 2,4,6-трис-трет-бутилтиобензальдегид (LXXVII) содержит самую «чистую» тиоформильную группу, имеющую сигнал протона при δ 13.02 м. д. [16].

По данным спектроскопии ЯМР ^1H енаминотиаль (XIII) на 95% существует в виде *S*-транс-ротамера с барьером незаторможенного вращения вокруг связи C—N, равным 17,1 ккал/моль при температуре коалесценции 330 К [29].

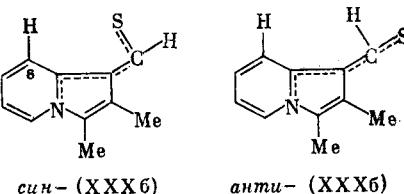


Тиоальдегиды (XXXVIa — г) являются *Z*-изомерами, и их строение соответствует исходным енаминам. Циклогексиламинозамещенный ТА (XXXVId) содержит ~10% *E*-изомера [36].

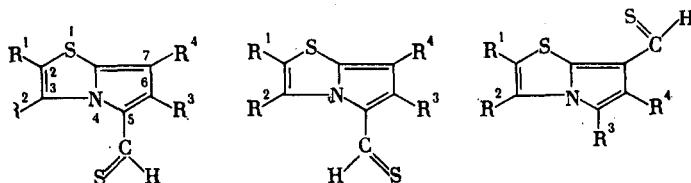
Подробно изучены спектры ЯМР ^1H тиоформилиндолизинов (XII), (XXX) [28]. 1- и 3-Тиоформильные группы оказывают сильное диамагнитное анизотропное дезэкранирующее влияние на противоположно расположенные атомы $\text{H}(8)$ и $\text{H}(5)$ соответственно. Химические сдвиги $\text{H}(5)$ в спектрах 3-тиоформилиндолизинов (XII) находятся в пределах δ 11,1—11,6 м. д. В 2,3-диметил-1-тиоформилиндолизине (XXXб) вращение вокруг связи кольцо— $\text{CH}=\text{S}$ заторможено. Это объясняется значительным вкладом биполярной мезомерной формы (Б) [28]:



Большое дезэкранирование Н(8) и синглетный сигнал тиоформильного протона указывают, что ниже температуры коалесценции ТА (XXXб) существует исключительно в *син*-конфигурации, более стабильной, чем *анти*-форма. Это обусловлено внутримолекулярным электростатическим притяжением между зарядами атома серы и пиридинового кольца, что отвечает минимуму потенциальной энергии молекулы [28].



Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H свидетельствует о замороженном вокруг связи гетероциклического кольца $-\text{CH}=\text{S}$ вращении в тиоформилпирроло[2,1,-b]тиазолах (XXVIII), (XXXI) [34]. Эти данные согласуются с существованием 5-тиоформилпроизводных (XXVIII) либо в *син*-конфигурации [соединения (XXVIIIa — г)], либо в *анти*-конфигурации [соединения (XXVIIIд, е)], а 7-тиоформилпроизводных — только в *син*-конфигурации [*син*-(XXX)].



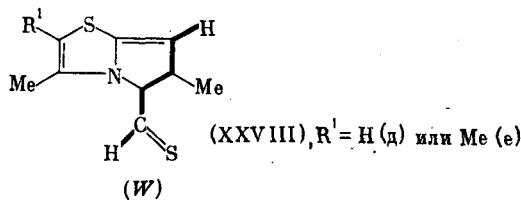
син-(XXVIII)

анти-(XXVIII)

син-(XXX)

син-(XXVIII)				анти-(XXVIII)				
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
а	H	H	Me	H				
б	Me	H	Me	H				
в	H	H	Me	Me				
г	H	Me	<i>трет</i> -Bu	H				

Более высокая стабильность 5- и 7-*син*-тиоформильных производных относительно их *анти*-изомеров является следствием внутримолекулярного электростатического притяжения частичных зарядов на атоме серы тиоформильной группы и на тиазольном кольце. Соединения (XXVIIIд, е) предпочтительно существуют в *анти*-форме из-за стерического влияния 3-Ме-заместителя, который отталкивает тиоформильный атом серы от плоскости кольца. В соединении (XXVIIIг) влияние *трет*-бутильной группы налагается на эффект 3-Ме-группы, что заставляет тиоформильную группу находиться в *син*-конфигурации. Наличие дальнего спин-спинового $\text{H}(7)-\text{CH}=\text{S}$ -взаимодействия (КССВ 0.8 Гц) в тиоальдегидах (XXVIIIд, е) дополнительно доказывает их существование в *анти*-форме. В этих ТА $\text{H}(7)-\text{CH}=\text{S}$ -протоны расположены в *W*-конфигурации (*W*), которая наиболее благоприятна для эффективного взаимодействия через сопряженную систему [34].



Данные о спектрах ЯМР ^{13}C тиоальдегидов весьма ограничены. Имеющиеся же сведения свидетельствуют, что ядро углерода $^{13}\text{C}=\text{S}$ в тиоформильной группе резонирует в области, характерной для тиокетонов [11, 16, 17, 70].

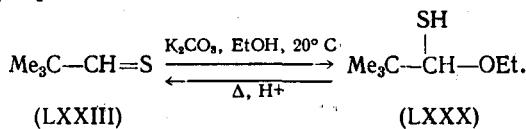
VII. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОФОРМИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О высокой реакционной способности тиоальдегидов можно судить уже по их чрезвычайной склонности к три-, олиго- и полимеризации. Не только структура, но и условия получения ТА определяют выход тех или иных продуктов. Так, получение тиоформальдегида из формальдегида и сероводорода в присутствии HCl ведет в основном к образованию циклического тримера (1,3,5-тритиана), а в щелочной среде получены высоко-

плавкие полимеры [71]. Синтез тиобензальдегида из бензальдегида и H_2S в высококислотной среде приводит главным образом к более стабильному β -изомеру; слабокислотная среда и низкая температура реакции дают не только больше α -изомера, но и больше полимера с молекулярным весом ~ 1000 [71].

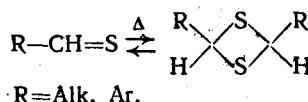
В работе [72] убедительно показано, что самопревращения мономерных ТА являются катализитическим процессом. Добавление протонных или льюисовских кислот вызывает мгновенную тримеризацию и полимеризацию 2,2-диметилпропантиала (LXXIII) во всех растворителях. Этим наблюдением авторы объясняют неудачи многих исследователей обнаружить мономерные ТА при кислотно-катализируемом тионировании альдегидов.

Разложению ТА способствуют и основные катализаторы (триэтиламин, K_2CO_3). В этих условиях в присутствии спирта из ТА (LXXXI) образуются в небольшом количестве тиоацеталь (LXXX) и изомерные 1,3,5-тритианы [72].



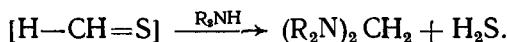
В чистых эфире, хлороформе ТА (LXXIII) существует длительное время в мономерном состоянии, но гидроксилсодержащие растворители вызывают быструю его тримеризацию [72].

ТА, подобно неенолизируемым тиокетонам, термически подвергаются обратимой димеризации по типу «голова к хвосту» [73].

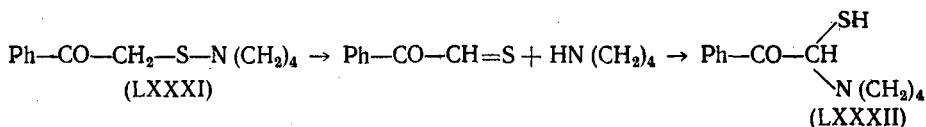


В виде димера (1,3-дитиетана) стабилизируется тиоакролеин [59] (см. раздел IV); дитианы могут терять тиальную серу и переходить в симметрично замещенные этилены [40]. Однако для 2,2-диметилпропантиала (LXXIII) доказательства образования димерного продукта не получены [72].

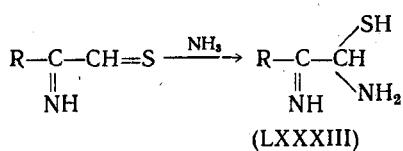
ТА активны в различных реакциях с нуклеофильными реагентами. Аминолиз промежуточно образующегося тиоформальдегида является важным звеном реакции метансульфенилгалогенидов со вторичными аминами [7].



Бензоилтиоформальдегид и морфолин, образующиеся при разложении сульфенамида (LXXXI), тотчас же вступают в реакцию с образованием *гем*-аминотиола (LXXXII) [74].

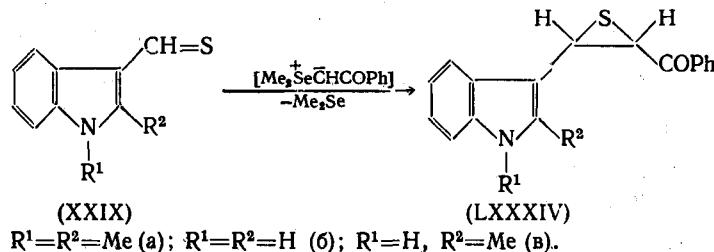


гем-Аминотиолы (LXXXIII) легко образуются из тиоформилиминов и аммиака [74].

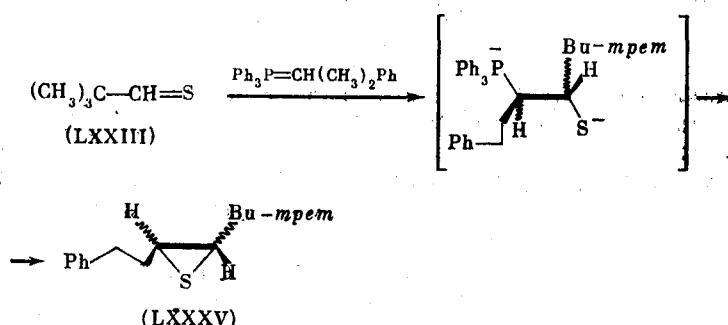


Тиоальдегиды, как и тиокетоны, образуют гидразоны и семикарбазоны [32, 38].

Илиды ведут себя в реакциях с тиокарбонильными соединениями как нуклеофилы [11]. Взаимодействие 3-тиоформилиндолов (XXIX) с диметилселенонийбензоилметилидом легко осуществляется в растворе ДМФА при 0°C и приводит к 2-индолил-3-бензоилтииранам (LXXXIV) [75].

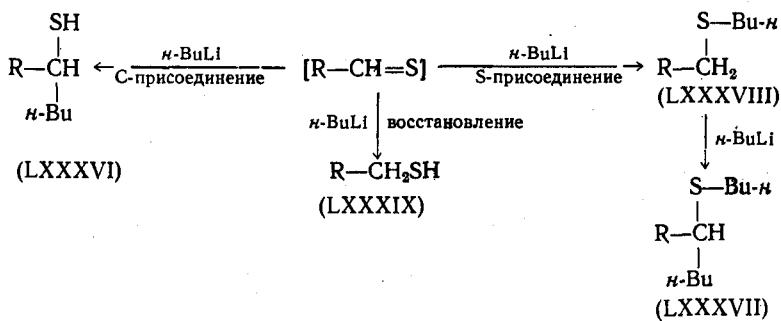


2,2-Диметилпропантиаль (LXXIII) реагирует с (3-фенилпропилен)-трифенилфосфораном с образованием тиирана (LXXXV) [72].



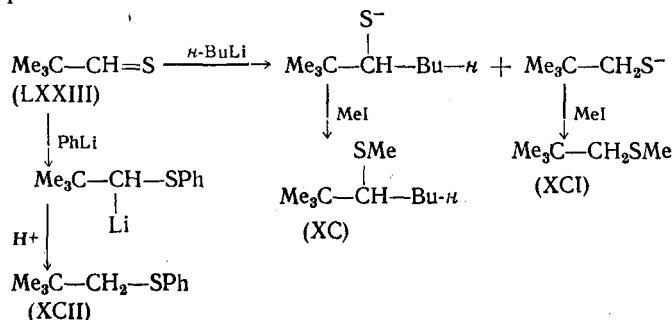
Реакции тиокетонов с металлорганическими соединениями осуществляются двумя конкурентными путями — обычным нуклеофильным и/или тиофильным присоединением [11].

Вильсон с соавторами, изучая взаимодействие ТА с *n*-бутиллитием, наблюдали четыре типа реакций: С-присоединение, S-присоединение, двойное присоединение и восстановление [76]. Соотношение продуктов зависит от структуры субстрата, растворителя, температуры. Например, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{S}$ образует с 4-кратным избытком *n*-BuLi в эфире при 25°C 73% тиола (LXXXVI), 19% сульфида (LXXXVII) и незначительные количества (3 и 4%) соединений (LXXXVIII) и (LXXXIX). При 0°C выход соединения (LXXXVI) снижается до 17%, а в тетрагидрофуране — до 2%.

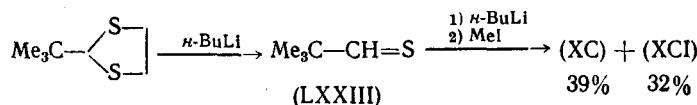


2,2-Диметилпропантиаль (LXXIII) в эфире реагирует с *n*-BuLi с образованием продукта присоединения по атому углерода и продукта восстановления [72]. Получение соединений (XС) (70%) и (XCI) (17%) при добавлении к реакционной смеси йодистого метила служит убеди-

тельным доказательством реализации представленных на схеме направлений этой реакции.

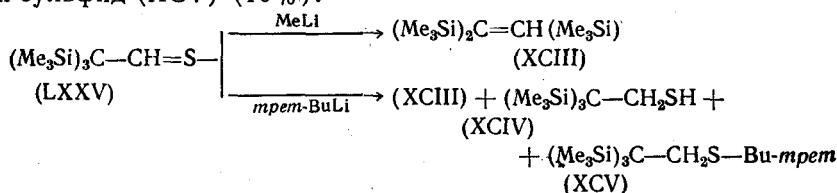


Авторы [72] осуществили реакцию 2-трит-Ви-1,3-дитиолана с κ -BuLi по методу Вильсона [76]. Образование в обоих случаях продуктов (ХС) и (ХСІ) говорит об участии в реакциях одного и того же ТА (LXXXIII).



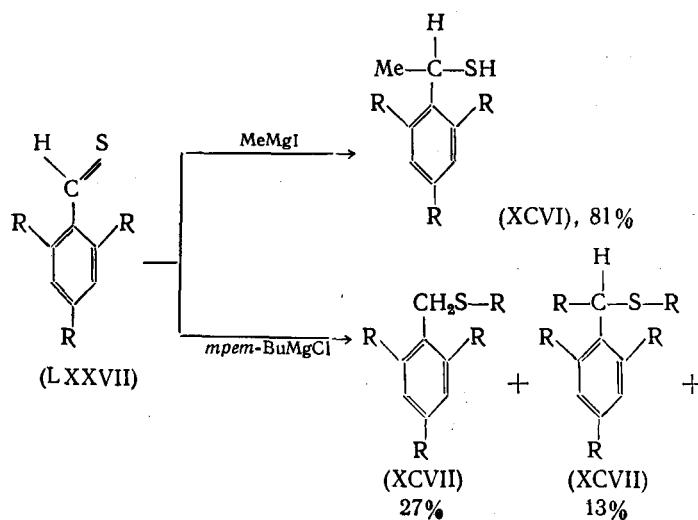
С фениллитием ТА (LXXIII) реагирует по тиофильному механизму с образованием неопентилфенилсульфида (ХСII) (30%) [65].

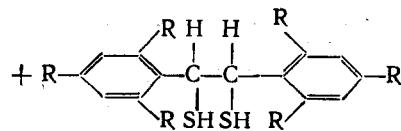
Обработка *тристриметилсилилэтантиля* (LXXV) метил- или *трет*-бутиллитием приводит к олефину (XCIII) с выходом 79 и 34% соответственно [17]. В последнем случае образуются также тиол (XCIV) (35%) и сульфид (XCV) (10%).



С реагентом Гриньара ТА (LXXV) реагирует аналогичным образом, но с гораздо меньшей скоростью [17].

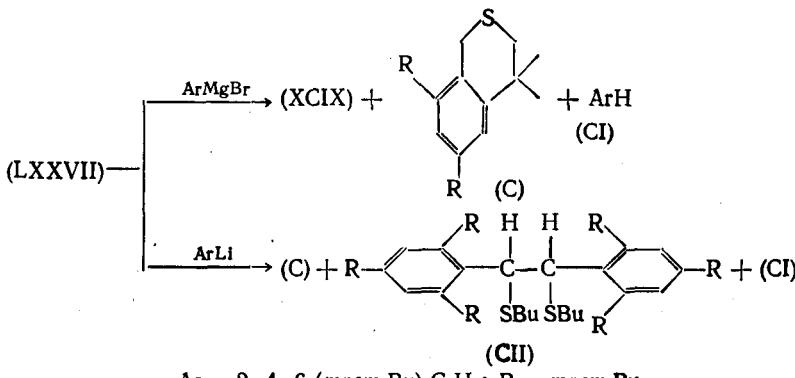
Интересные результаты получены при изучении реакции стабильного (2,4,6-три-*трит*-бутил)тиобензальдегида (LXXVII) с гриньяровскими и литийорганическими реагентами [77]. Взаимодействие тиала (LXXVII) с метилмагнийиодидом приводит к тиолу (ХCVI), а с *трит*-бутилмагний-хлоридом — к трем продуктам: сульфидам (ХCVII), (ХCVIII) и α -дитио-лу (ХCIX).



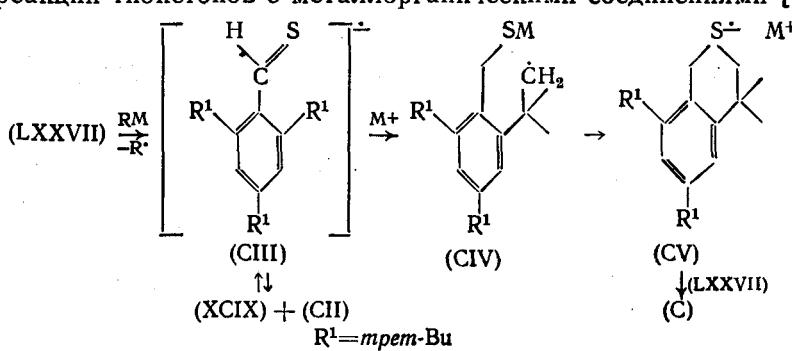


R=*m*pe*m*-Bu (XCIX), 31%

При реакциях с очень объемными (2,4,6-три-трет-бутил) замещенными фенилмагнийбромидом или фениллитием продуктов присоединения по атомам углерода или серы не обнаружено [77].

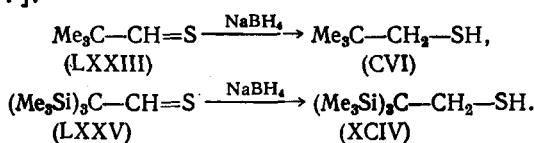


Для объяснения течения исследуемых реакций авторами привлечен механизм одноэлектронного переноса [77], используемый в свое время для реакций тиокетонов с металлогорганическими соединениями [11].



Ключевым интермедиатом предложенной схемы является анион-радикал (CIII). Его превращение по пути (CIII)→(CIV)→(CV) приводит к соединению (C), а димеризация — к образованию продуктов (XCIX) и (CII). Следует особо отметить, что это первый пример димеризации тиокетильных радикалов и первое наблюдение генерирования анион-радикала из ТА [77].

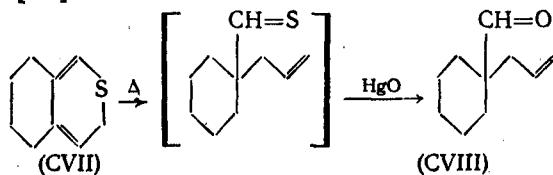
Тиоальдегиды, как и тиокетоны, легко восстанавливаются обычными восстановителями в соответствующие тиолы. Так, действием борогидрида натрия на 2,2-диметилпропантиаль (LXXIII) получен неопентантиол (CVI) [65, 72]; *tris*-(trimетилсилил)этантиаль (LXXV) количественно преобразуется в тиол (XCIV) [17]. Восстановлением сопровождаются реакции ТА с алкил-(арил)литиевыми реагентами или реактивами Гринь-яра [17, 65, 72, 77].



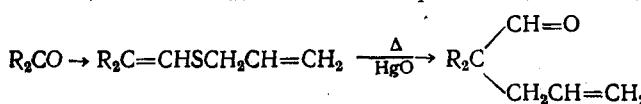
Отмечена склонность ТА к окислению в присутствии кислорода воздуха [39—42]. Даже чрезвычайно стабильный *трет*-бутилзамещенный

тиобензальдегид (LXXVII) под воздействием кислорода переходит в соответствующий альдегид [16].

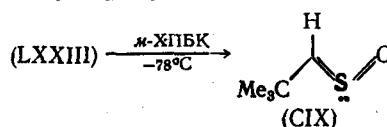
Интересным для установления механизма реакции и в препаративном отношении представляется окисление TA *in situ*. Так, если простое нагревание сульфида (CVII) при 160—180° С приводит к полимерным продуктам, то в присутствии красной окиси ртути получен альдегид (CVIII) с выходом 82% [78].



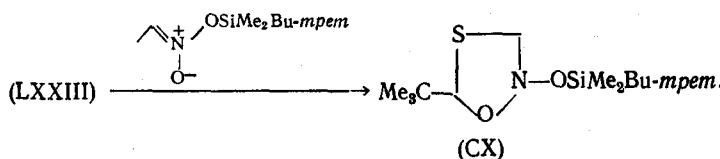
Подобная процедура существенно расширяет границы применения тиокляйзеновской перегруппировки и позволяет ее использовать для получения ненасыщенных альдегидов из карбонильных соединений [78].



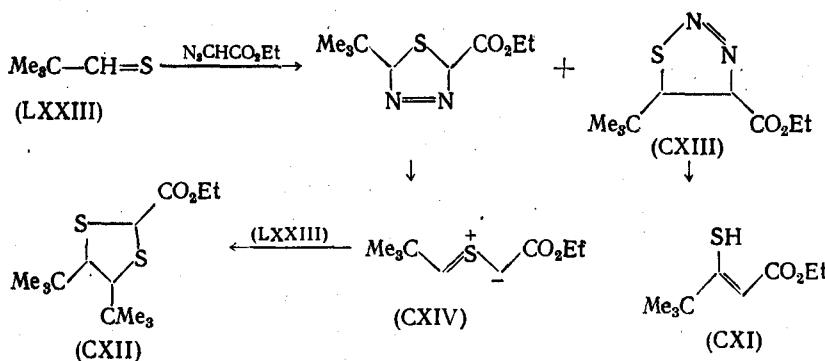
Окисление ТА (LXXXIII) *m*-хлорпербензойной кислотой при низкой температуре приводит к сульфину (CIX) [65, 72].



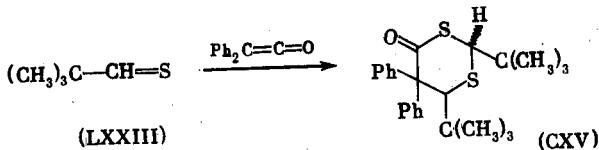
Отличительной особенностью тиокарбонильных соединений является их способность вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием ценных гетероциклических соединений [11]. В ТА это свойство выражено особенно сильно, и его удачно используют для улавливания ТА *in situ* [22, 72]. Так, 2,2-диметилпропантиаль (LXXIII) мгновенно реагирует с нитронатным эфиром и дает [2+3]-циклоаддукт (СХ) [65, 72].



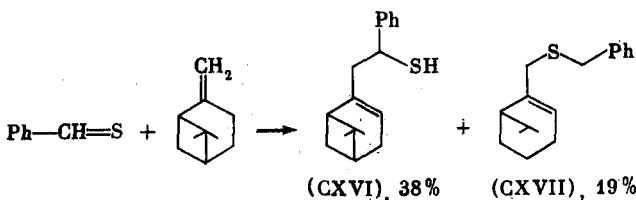
Тиокарбонильные соединения образуют с диазоалканами региоизомерные [2+3]-циклоаддукты [11]. При взаимодействии 2,2-диметилпропантиала (LXXIII) с этилдиазоацетатом выделены в равных количествах тиол (CXI) и неразделимая смесь диастереомеров (CXII). Получение соединения (CXI) объясняется S—N-гетеролизом первоначально образующегося тиадиазолина (CXIII) и последующим гидридным переносом. Формирование дитиолана (CXII) идет через тиокарбонильный илид (CXIV) [65].



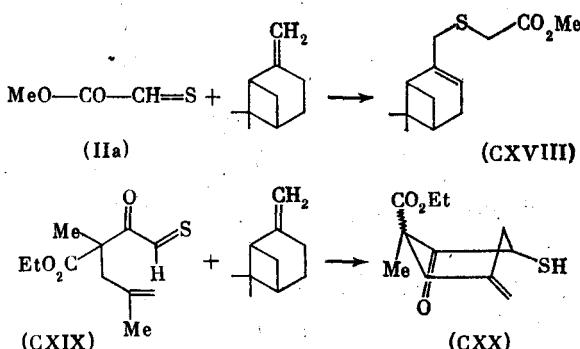
В реакции с дифенилкетеном ТА (LXXIII) дает со средним выходом смесь 2:1-циклоаддуктов (CXV). С диметилкетеном или 1,1-дифенилалленом реакции не имеют места [72].



Тиобензальдегид способен как 2 π -компонент участвовать в реакции присоединения к двойной связи β -пинена [55]. Образование двух аддуктов (CXVI) и (CXVII) обусловлено различной ориентацией присоединения.



Фотохимически генерируемый ТА (IIa) образует с β -пиненом при 20°С сульфид (CXVIII), а ТА (CXIX) — замещенный циклогексанон (CXX) [79].

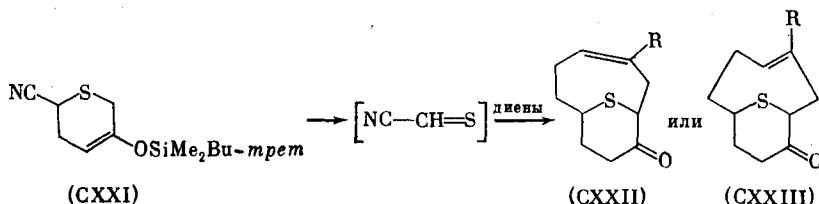


Очевидна перспективность реакций «*геле-включения*» ТА для синтеза циклических структур в мягких условиях.

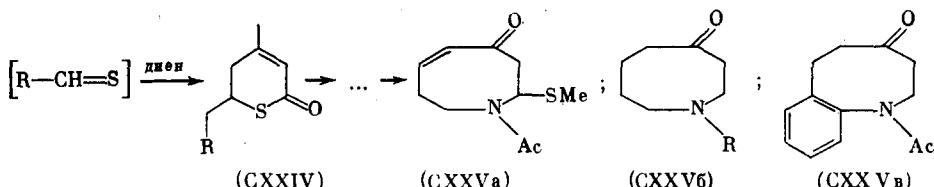
Реакции донорно- или акцепторнозамещенных ТА, генерируемых различными путями, с разнообразными диенами рассмотрены нами подробно в гл. III—V. Здесь целесообразно отметить работы, специально посвященные реакциям циклоприсоединения ТА.

Детально изучены особенности поведения тиобензальдегида, тиоацетальдегида и некоторых других ТА в реакциях с 2,3-ДМБД, антраценом, 9,10-диметилантраценом [55]. Найдено, что бензол и толуол являются наиболее подходящими растворителями, а ДМФА понижает выход аддуктов. Значительное внимание уделяется региохимии циклоприсоединения, ее связи с природой заместителя в ТА [22, 61]. Полученные из ТА по принципу Дильса-Альдера дигидротиопираны могут играть важную роль в синтезе природных веществ, в частности, ювенильного гормона, эритронолидов, аналогов зигоспорина и т. п. [61].

Аддукт цианотиоформальдегида с 2-(*трет*-бутилдиметилсилокси)-1,3-бутадиеном (CXXI) явился исходным соединением недавно разработанного синтеза труднодоступных серосодержащих мостиковых циклодеконов (CXXII), (CXXIII) [80].

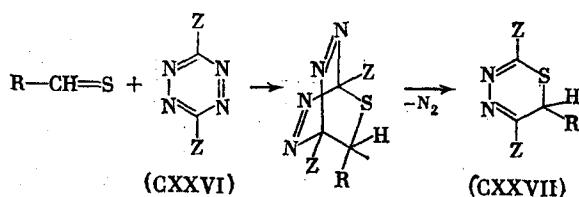


На основе азотсодержащих циклоаддуктов (СХХIV) разработано несколько методов синтеза производных азоцина (СХХV) [81].



$R = \text{NHCO}_2\text{Bu}$ - *m pem*, $\text{CH}_3\text{NHCO}_2\text{Bu}$ - *m pem*, $\text{CH}_3\text{N}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Bu}$ - *m pem*.

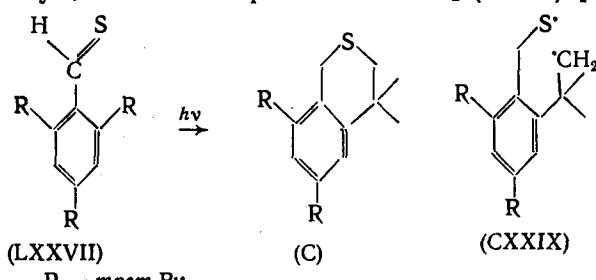
Как гетеродиенофилы ведут себя в реакции с тетразином (СХХVI) донорнозамещенные ТА — тиоформиаты, тиоформамиды и тиобензальдегид [82]. Полученные в результате [4+2]-циклоприсоединения тиадиазины (СХХVII) могут терять атом серы и переходить в интересные в фармакологическом отношении пиразолы.



R = OEt, OPr, N(CH₃)₂, N(CH₂)₄O, N(CH₂)₅, Ph,

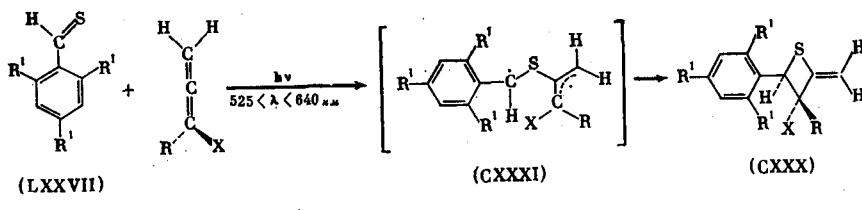
Особые свойства возбужденной тиокарбонильной функции определили развитие фотохимии тиокарбонильных соединений [11].

Облучение бензольного раствора (2,4,6-три-трит-бутил)тиобензальдегида (LXXVII) ртутной или натриевой лампами (соответственно $\pi \rightarrow \pi^*$ -или $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждение) приводит к бензотиолановому производному (СХ) с выходом 91 или 96% соответственно [83]. Образование гетероцикла (СХ) фотохимическим путем здесь неожиданно, так как известные фотопреакции ароматических тиокетонов, имеющих δ -водороды, дают производные циклопентантиола [11]. Особый интерес вызывает и реализация δ -циклизации через $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждение; в ароматических тиокетонах этот процесс осуществляется через состояние S_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) [11].



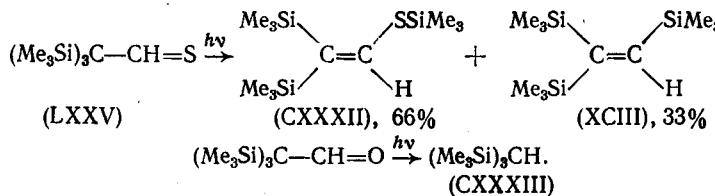
Выбор между возможными механизмами этого превращения — согласованная $[2+2]$ -реакция либо радикальная циклизация — через бирадикал (CXXIX) — пока не сделан [83].

Исследована фотохимическая реакция ТА (LXXVII) с ненасыщенными кумулированными системами [84]. Облучение ТА (LXXVII) совместно с алcoxси-, алкилтио- или фенилалленами привело к одному стереоизомеру — тиетану (CXXX) через промежуточный бирадикал (CXXXI) [84].



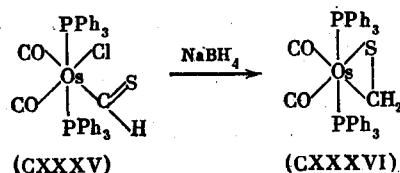
$$R = mpem - Bu$$

Фотолиз *трис*-(trimетилсилил)этантиала (LXXV) дает два соединения — замещенные сульфид (CXXXII) и этен (ХCIII) [17]. Облучение соответствующего альдегида в аналогичных условиях привело к *трис*-(trimетилсилилметану) (CXXXIII).

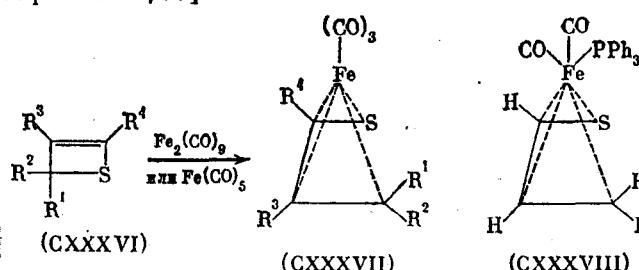


Образование соединения (CXXXII) из ТА (LXXV) путем 1,2-сдвига Me_3Si -группы из α -положения к тиокарбонильному углероду с сопутствующей десульфуризацией представляет собой новый тип фотопреакций тиокарбонильных соединений [17].

Способность тиоформильных соединений образовывать комплексы с переходными металлами удачно используется для фиксации короткоживущих ТА. Первый стабильный кристаллический комплекс (СXXXIV) тиоформальдегида получен реакцией неустойчивого тиоформильного производного (СXXXV) с борогидридом натрия [85].

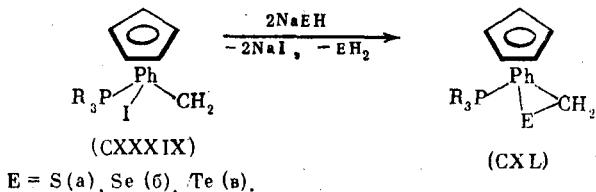


Обработкой тиетов (CXXXVI) нонакарбонилом железа при нагревании или пентакарбонилом железа при облучении получены комплексы нестабильного тиоакролеина (CXXXVII) в виде красных или оранжевых кристаллов или масел [86]. Структура комплексов (CXXXVII) установлена на основании рентгеноструктурного анализа трифенилfosфинового производного (CXXXVIII), образованного из соединения (CXXXVII) замещением одной из карбонильных групп лигандом Ph_3P . Спектры ЯМР ^1H комплексов (CXXXVII) сопоставлены со спектром молибденового комплекса акролеина [86].



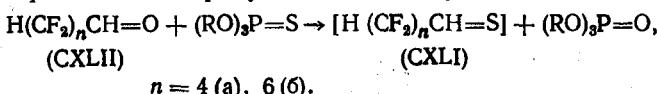
Недавно получены родиевые комплексы тиоформальдегида и его халькогенаналогов [87]. О селеноформальдегиде уже имеются первые сведения [88], теллуроформальдегид пока не известен.

Соединение (СХХХІХ) реагирует при комнатной температуре в тетрагидрофуране с гидросульфидом натрия и образует тиоформальдегидный комплекс (СХLa) с выходом 50%. Аналогичным образом действием NaSeH или NaTeH получены комплексы селеноформальдегида (СХLб) и теллуроформальдегида (СХLв) [87].

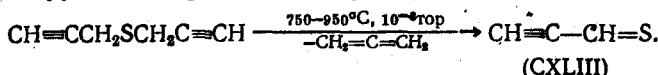


* * *

Фторсодержащие алифатические ТА (CXLI) образуются в реакции триалкилтионфосфатов с ω -Н-перфторальдегидами (CXLII) при нагревании реагентов до 80°С в течение 3 ч [89]. В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси наблюдается сигнал при δ 10,85 м. д., относящийся к протону мономерной формы ТА (CXLIIa); ее содержание составляет ~10%. ТА (CXLI) сохраняются в растворе при 20°С длительное время. С 2,3-ДМБД и изопреном они образуют соответствующие циклоаддукты.

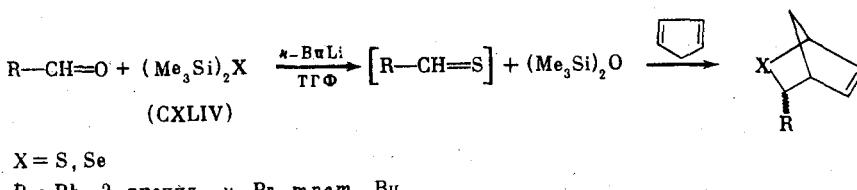


Найден селективный путь синтеза нестабильного тиопропиналя (CXLIII) вакуумным пиролизом дипропаргилсульфида [90].



Потенциал ионизации (ПИ) ТА (CXLIII) равен $8,92 \pm 0,05$ эВ и хорошо согласуется с ПИ других тиокарбонильных соединений [90]. В ИК-спектре ТА (CXLIII), зарегистрированном в матрице аргона при 12 К, частота валентных колебаний связи $\text{C}=\text{S}$ составляет $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ [91].

Предложен новый простой метод прямого превращения альдегидов в тио- и селеноальдегиды с помощью *бис*-(триметилсилил)сульфида или -селенида (CXLIV) в присутствии каталитического количества *n*-бутиллития [92].



ЛИТЕРАТУРА

1. Бреттль Р.//Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1982. Т. 2. С. 488.
 2. Woodward R. B., Ayer W. A., Beaton J. M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 3800.
 3. Свешников Н. Н., Стоковская Н. С. А. с. 142646 СССР//Б. И. 1961. № 22. С. 29.
 4. Baldwin J. E., Christie M. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. N 6. P. 239.
 5. Baldwin J. E., Junq M.//Ibid. 1978. N 14. P. 609.

6. Wagner A., Schönberg A.//Methoden der Organischen Chemie/Ed. E. Müller. Berlin: Houben-Weyl, 1955. B. 9. S. 699.
7. McKenzie S.//Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium/Ed. D. H. Reid. L.: The Chemical Society, 1970. V. 1. P. 181.
8. Duus F.//Ibid. 1973. V. 2. P. 200.
9. Duus F.//Ibid. 1975. V. 3. P. 219.
10. Metzner P.//Ibid. 1979. V. 5. P. 118.
11. Дуус Ф.//Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. Т. 5. С. 564.
12. Voss J.//Methoden der Organischen Chemie/Ed. D. Klamann. Stuttgart: George Thieme, 1985. B. 11. S. 188.
13. Block E., Corey E. R., Penn R. E. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3119.
14. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. № 4. С. 69.
15. Witia D. T., Lu M. C.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 4209.
16. Okazaki R., Ishii A., Fukuda N. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. N 20. P. 1187.
17. Okazaki R., Ishii A., Inamoto N.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 279.
18. Mayer R., Berthold H.//Z. Chem. 1963. B. 3. S. 310.
19. Holsboer D. H., Kloosterziel H.//Rec. Trav. chim. (Pays-Bas). 1972. V. 91. P. 1371.
20. Kirby G. W., Lochead A. W., Sheldrake G. N.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1984. N 14. P. 922.
21. Kirby G. W., Lochead A. W., Sheldrake G. N.//Ibid. 1984. N 22. P. 1469.
22. Vedejs E., Perry D. A., Houk K. N., Rondan N. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6999.
23. Harpp D. N., Back T. G.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2498.
24. Kirby G. W., Lochead A. W.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1983. N 22. P. 1325.
25. Sauer J., Lang D., Mielert A.//Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. 1962. B. 1. S. 268.
26. Bladon C. M., Ferguson J., Kirby G. M. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1983. N 8. P. 423.
27. Lee L. F., Dolson M. G., Howe R. K., Stults B. R.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 3216.
28. McKenzie S., Reid D. H.//J. Chem. Soc. (C). 1970. N 1. P. 145.
29. Dabrowski J., Kamienska-Trela K.//Org. Magn. Res. 1972. V. 4. P. 421.
30. Verboom W., Nijhuis W. H. N., Lammerink B. H. M., Reinoudt D. N.//XII Intern. Symp. on the Org. Chem. of Sulfur. Abstr. of Papers. Nijmegen, The Netherlands/ 1986. P. PA13.
31. Jerumanis S., Lalancette J. M.//Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 1928.
32. Giner-Sorolla A., Thom E., Bendlich A.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 3209.
33. McKenzie S., Reid D. H.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1966. N 13. P. 401.
34. Mackie R. K., McKenzie S., Reid D. H., Webster R. G.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. N 6. P. 657.
35. Dingwall J. C., Reid D. H., Wade K.//J. Chem. Soc. (C). 1969. N 6. P. 913.
36. Muraoka M., Yamamoto T.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1985. N 19. P. 1299.
37. Usov V. A., Timokhina L. V., Dolenko E. V., Voronkov M. G.//I Intern. Conf. on Heteroatom Chemistry. Abstr. of Papers. Kobe, Japan. 1987. P. 121.
38. Доленко Е. В., Усов В. А., Тимохина Л. В. и др.//Химия гетероциклических соединений. 1987. № 12. С. 1694.
39. Ahmed M., Buchshriber J. M., McKinnon D. M.//Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1991.
40. McKinnon D. M., Buchshriber J. M.//Ibid. 1971. V. 49. P. 3299.
41. Easton D. B. J., Leaver D., Rawlings T. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1972. N 1. P. 41.
42. Davy H., Vialle J.//Bull. Soc. chim. France. 1975. N 5—6. P. 1435.
43. Tang S. C., Weinstein G. N., Holm R. H.//J. Amer. Soc. 1973. V. 95. P. 613.
44. Beyer L., Sittel H., Pulst M., Hoyer E.//Z. Chem. 1974. B. 14. S. 469.
45. Scheithauer S., Mayer R.//Topics in Sulfur Chemistry/Ed. A. Senning. Stuttgart: George Theime, 1979. P. 11, 289.
46. Fraser P. S., Pobbins L. V., Chilton W. S.//J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 2509.
47. Dittmer D. C., Chang P. L.-F., Davis F. A. et al.//Ibid. 1972. V. 37. P. 1111.
48. Alberti A., Guerra M., Martelli G. et al.//VIII Intern. Symp. on Org. Sulphur Chemistry. Abstr. of Papers. Portoroz, Jugoslavia, 1978. P. 73.
49. Anastassiou A. G., Wetzel J. C., Chao B.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. B. 98. P. 6405.
50. Giles H. G., Marty R. A., de Mayo P.//Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 537.
51. Georgiou K., Kroto H. W.//J. Mol. Spectr. 1980. V. 83. P. 94.
52. Bock H., Mohmand S., Hirabayashi T., Semkow A.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 312.
53. Bock H., Mohmand S., Hirabayashi T., Semkow A.//Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 1339.
54. Baldwin J. E., Lopez R. C. G.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. N 17. P. 1029.
55. Baldwin J. E., Lopez R. C. G.//Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 1487.
56. Krafft G. A., Meinke P. T.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 1947.
57. Couture A., Lablache-Combier A.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1969. N 9. P. 524.
58. Hiraoka H.//J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 574.
59. Vedejs E., Eberlein T. H., Varie D. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1445.
60. Vedejs E., Eberlein T. H., Mazur D. J. et al.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1556.
61. Ведејс Э.//Химия гетероциклических соединений. 1987. № 12. С. 1587.
62. Coule J. D.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 5393.
63. Schaumann E., Rühter G.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 5265.

64. Schaumann E.//XII Intern. Symp. on the Org. Chem. of Sulfur. Abstr. of Papers. Nijmegen, The Nederlands/1986. P. L15.
65. Vedejs E., Perry D. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1683.
66. Харсигтау И.//Структурная химия соединений серы. М.: Наука, 1986. С. 16.
67. Johnson D. R., Powell F. X.//Science. 1970. V. 169. P. 679.
68. Hurdis E. C., Smyth C. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 89.
69. Jaxo M. E., Milligan D. E.//J. Mol. Spectr. 1975. V. 58. P. 142.
70. Dabrowski J., Kamienska-Trela K., Kozerski L.//Org. Magn. Res. 1974. V. 6. P. 499.
71. Baldwin J. E., Jung M., Kitchin J.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. N 12. P. 578.
72. Abraham E. P., Adlington R. M., Baldwin J. E. et al.//Ibid. 1982. N 19. P. 1130.
73. Steltou K., Salama P., Brodeur D., Gareau Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 926.
74. Asinger F., Schäfer W., Halcour K. et al.//Angew. Chem. 1963. B. 75. S. 1050.
75. Доленко Е. В., Тимохина Л. В., Усов В. А. и др.//XVII Всесоюз. конф. «Синтез и реакционная способность органических соединений серы». Тез. докл. Тбилиси, 1989. С. 138.
76. Wilson S. R., Georgiadis G. M., Khatri H. N., Bartmess J. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3577.
77. Okazaki R., Fukuda N., Oyama H., Inamoto N.//Chem. Lett. 1984. P. 101.
78. Corey E. J., Shulman J. I.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5522.
79. Vedejs E., Eberlein T. H., Wilde R. G.//J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 2220.
80. Vedejs E., Fedde C. L., Schwarts C. E.//Ibid. 1987. V. 52. P. 4269.
81. Vedejs E., Stults J. S.//Ibid. 1988. V. 53. P. 2226.
82. Seitz G., Mohr R., Overheu W. et al.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 890.
83. Okazaki R., Ishii A., Fukuda N. et al.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 849.
84. Hofstra G., Kamphuis J., Bos H. J. T.//Ibid. 1984. V. 25. P. 873.
85. Collins T. J., Roper W. R.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1977. N 24. P. 901.
86. Dittmer D. C., Takahashi K., Iwanami M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2795.
87. Werner H., Paul W., Knaup W. et al.//J. Organomet. Chem. 1988. V. 358. P. 95.
88. Krafft G. A., Meinke P. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1314.
89. Шермолович Ю. Г., Слюсаренко Е. И., Марковский Л. Н.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 1931.
90. Королев В. А., Тамаш И., Уйсаси К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 10. С. 2398.
91. Карагланов Н. Д., Королев В. А., Мальцев А. К.//Там же. 1987. № 10. С. 2321.
92. Segi M., Nakajima T., Suga S. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1976.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР