

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. $\alpha,\beta$ -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

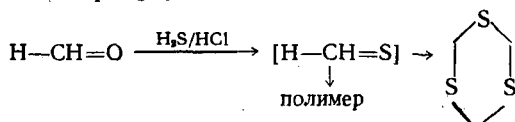
Химия альдегидов успешно развивается с начала прошлого столетия. Они широко используются в синтезе ацеталей, оксимов, гидразонов, карбоновых кислот, аминов, спиртов, диолов и др., в производстве полимеров, лекарственных и парфюмерных препаратов, красителей, пестицидов, взрывчатых веществ и т. д. [1]. 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-тиоформилдипиррилметан использован в качестве ключевого соединения в полном синтезе хлорофилла [3]. Через ТА, производные меркаптоазетидинона, 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. Намечились 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 обзорах [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

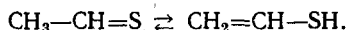
Простейший представитель ТА — тиоформальдегид — чрезвычайно неустойчивое соединение. Его период полураспада составляет ~6 мин при давлении 0,01—0,05 Па [11]. Один из начальных (1868 г.) синтетических подходов к тиоформальдегиду основан на ставшей сейчас уже классической реакции формальдегида с сероводородом 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 термолитиза, несомненными достоинствами которого являются очень короткое время реакции (при пониженном давлении) и возможность анализа продуктов пиролиза в газовой фазе. Мономерный тиоформальдегид удалось получить термолитизом 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 высокореакционноспособных молекул в межзвездном вакууме и холоде возможно благодаря большим межмолекулярным расстояниям. Такие условия и обеспечивают устойчивость индивидуальных молекул тиоформальдегида, обычно столь склонного к олиго- и полимеризации.

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

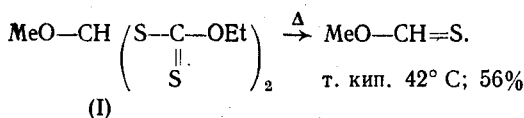


Тиацетальдегид генерируется различными путями: фотохимическим присоединением сероводорода к ацетилену [10], термолитизом этан-1,2-дитиола [10], диметилсульфида [14], реакцией винилхлорида с избытком сероводорода [14]. При термическом разложении 2-винилмеркаптотетрагидропирана выделены изомерные  $\alpha$ - и  $\beta$ -тритиацетальдегиды [15].

## III. АЛКОКСИ-, АЦИЛ- И АЛКОКСИКАРБОНИЛТИОФОРМАЛЬДЕГИДЫ

О-Замещенные тиоформиаты ( $\text{RO}-\text{CH}=\text{S}$ ), которые можно рассматривать как алкокситиоформальдегиды, интересны не только как своеобразные представители тиокарбонильных соединений, но и как реагенты для введения тиацетальдегидной функции [16, 17]. О-Этилтиоформиат впервые получен с выходом 33% гидротиолизом этилортоформиата [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°C приводит к

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

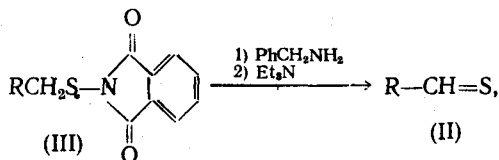


Попытка синтезировать аналогичным путем О-фенилтиоформат привела лишь к продуктам полимеризации [19].

Ацил- и алкоксикарбонилтиоформальдегиды ( $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{S}$ ,  $\text{RO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{S}$ ) 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].

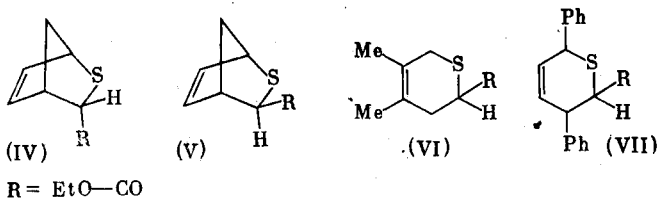
Для синтеза  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{S}$  с  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{PhNH}$  применяют соли Бунте  $\text{RCH}_2\text{SSO}_3\text{Na}$  [20] (см. с. 662), а для получения тиала с  $\text{R}=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$  — соответствующий  $\alpha$ -сульфонилдисульфид.  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{SSCH}(\text{SO}_2\text{Tot})\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br-4}$  [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).



$\text{R}=\text{MeO}-\text{CO}$  (а),  $\text{EtO}-\text{CO}$  (б).

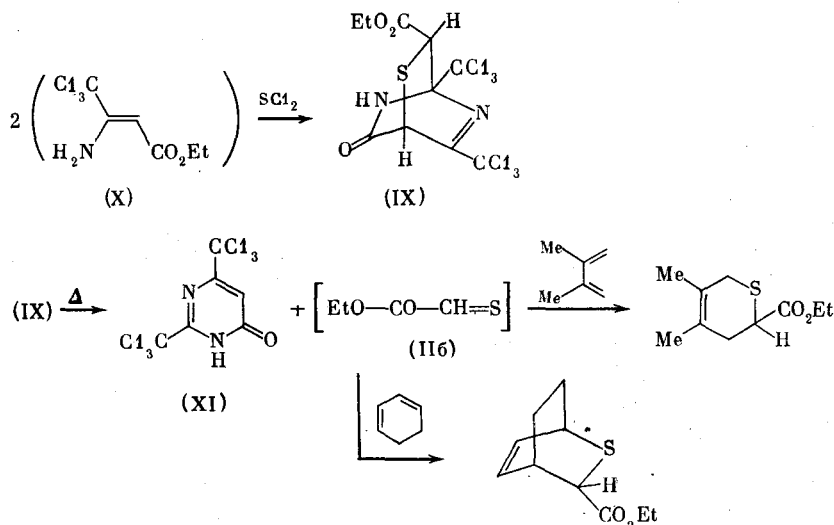
Реакция соединений (IIIa, б) с триэтиламином в присутствии сопряженных диенов приводит *in situ* к соответствующим алкоксикарбонилтиоформальдегидам (IIa, б) [24]. Эндо-(IV)- и экзо-аддукты (V) циклопентадиена и этоксикарбонилтиоформальдегида (IIб) диссоциируют при 111° С, что позволяет осуществить перенос ТА (IIб) 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 (IIб).



Отличными субстратами для получения алкоксикарбонилтиоформальдегидов (II), как и ацилпроизводных, являются соли Бунте [20] и  $\alpha$ -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 алкоксикарбонилтиоформальдегидов (II) рекомендовано производное диазатиабиклооктена (IX) [27]. Последний получен с выходом 34% взаимодействием этил-3-амино-4,4,4-трихлоркротоната (X) с  $\text{SCl}_2$ . Нагревание раствора соединения (IX) в хлорбензоле при  $80^\circ\text{C}$  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*-бутилглиоксаля и  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , а также об его реакциях с диенами.

#### IV. $\alpha,\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ ТИОАЛЬДЕГИДЫ

Пути синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных и ароматических ТА весьма разнообразны. В настоящее время их можно подразделить на 12 общих методов.

##### 1. Тионирование альдегидов

Методы прямого превращения карбонильной ( $>\text{C}=\text{O}$ ) группы в тиокарбонильную ( $>\text{C}=\text{S}$ ) [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 тионирующих агентов [28] (таблица, № 1—3). Для синтеза диметиламинотиоакролеина (XIII) использован  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  [29], экспериментальные данные, однако, не приводятся.

Взаимодействие 2-пирролидинобензальдегида с реагентом Лоуссона<sup>1</sup> 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-третиана. Этой тримеризации, по-видимому, способствуют катализаторы тионирования ( $HCl$ ,  $I_2$ ).

## 2. Тионирование оксимов и гидразонов

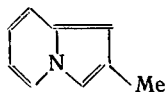
Кипячение оксима (XV) или гидразона (XVI) пурин-6-карбальдегида в среде тиоуксусной кислоты или ее ангидрида приводит к N-ацетилпурин-6-тиокарбальдегиду (XVII) [32] (таблица, № 4).

## 3. Гидротиилиз солей иминия

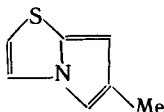
Для синтеза тиоформильных соединений успешно используются соли иминия (таблица, № 5—15).

Первый стабильный тиоальдегид — 3',4-диметил-3-этил-4'-метоксикарбонил-5-тиоформил-5'-(2-метоксикарбонилпропионил)дипиррилметан (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-фениламиноэтил)бензотиазолия (XX) с гидросульфидом натрия в метаноле синтезирован с хорошим выходом енаминотиаль (XXI) [3].

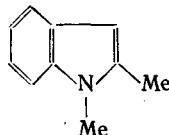
В 1966 г. появилось краткое сообщение [33], в котором впервые поставлена задача синтеза устойчивых ТА из 2-метилиндолизина (XXII), 6-метилпирроло[2,1-*b*]тиазола (XXIII) и 1,2-диметилиндола (XXIV). При этом справедливо предполагалось, что сопряжение тиоформильной группы с атомом азота в гетероцикле может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



(XXII)



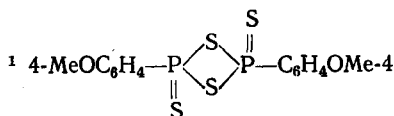
(XXIII)



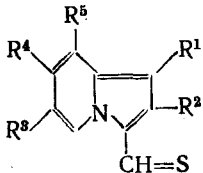
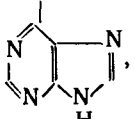
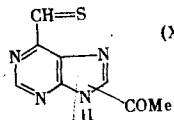
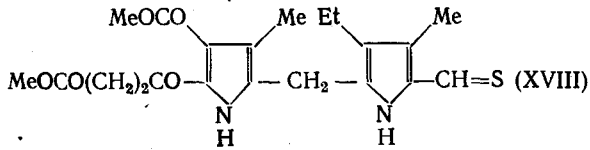
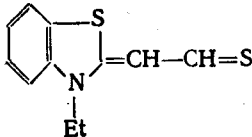
(XXIV)

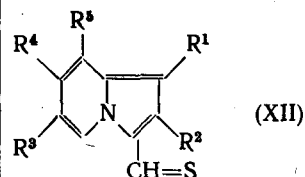
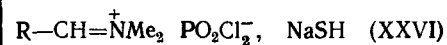
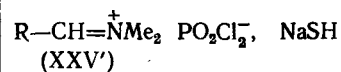
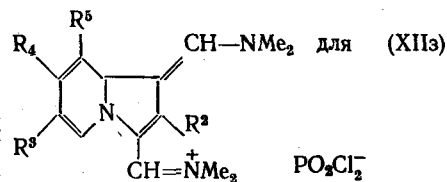
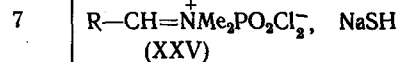
Обработка исходных соединений (XXII)—(XXIV) в ДМФА хлор-окисью фосфора приводит к солям Вильсмayer (XXV)—(XXVII) соответственно, которые при сольволизе *in situ* водным гидросульфидом натрия образуют оранжевые или красные ТА (XIIб), (XXVIIIа), (XXIX).

Позднее этим же путем синтезированы и изучены подробнее тиоформилиндолизины (XII), (XXX) [28] и тиоформилпирроло[2,1-*b*]тиазолы (XXVIII), (XXXI) [34]. Электрофильные реакции замещения в индолинах 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 (XIIа, б, г—ж) получены с отличным выходом. 2-*трет*-Бутилиндолизин наряду с 3-формилзамещенным (XIIв) образует 5% 1-тиоформилиндолизина (XXXа). Попытки получить 1,3-дитиоформильное производное (XIIз) [28] привели только к полимеру. Вероятно, что при этом две тиоформильные группы взаимно дестабилизированы за счет перекрестного сопряжения.



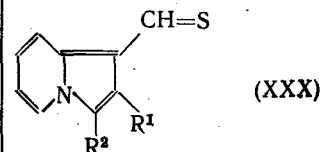
$\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные, ароматические и стерически стабилизированные тиоальдегиды

| № п/п | Реагенты  | $R-CH=S$   | Т. пл., °C       | Выход, % | Ссылки       |
|-------|---|--|------------------|----------|--------------|
| 1     | $R-CH=O$ , $P_4S_{10}$  |  <p>(XII)</p> <p>в: <math>R^1=R^3=R^4=R^5=H</math>, <math>R^2=Me</math><br/> г: <math>R^3=R^4=R^5=H</math>, <math>R^1=R^2=Me</math></p> |                  |          |              |
| 2     | $R-CH=O$ , $P_4S_{10}$  | $Me_2NCH=CH-CH=S$ (XIII)   | 88—89<br>168—169 | 59<br>76 | [28]<br>[28] |
| 3     | $R-CH=O$ , реагент Лоуссона<br>$CH=NX$  | $2-[N(CH_2)_4]-C_6H_4-CH=S$ (XIV)  | 61—63<br>—       | —<br>—   | [29]<br>[30] |
| 4     |  , $MeCOSH$ или $(MeCO)_2S$<br>(XV): $X=OH$<br>(XVI): $X=NH_2$ |  <p>(XVII)</p>  | 182—184<br>—     | 28<br>34 | [32]<br>[32] |
| 5     | $R-CH=N^+HMe Br^-$ , $H_2S$<br>(XIX)  |  <p>(XVIII)</p>  | 145—146          | —        | [2]          |
| 6     | $R-CH=CH=N^+(Me)Ph X^-$ , $NaSH$<br>(XX)  |  <p>(XXI)</p>  | —                | —        | [3]          |

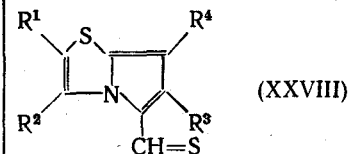


- a:  $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=H$   
 б:  $R^1=R^2=R^4=R^5=H$ ,  $R^3=Me$   
 в:  $R^1=R^2=R^4=R^5=H$ ,  $R^3=mpem-Bu$   
 г:  $R^3=R^4=R^5=H$ ,  $R^1=R^2=Me$   
 д:  $R^1=R^4=R^5=H$ ,  $R^2=R^3=Me$   
 е:  $R^1=R^2=R^3=H$ ,  $R^4=R^5=Me$   
 ж:  $R^1=R^3=R^4=H$ ,  $R^2=R^5=Me$

- з:  $R^3=R^4=R^5=H$ ,  $R^2=Me$ ,  $R^1=CH=S$



- a:  $R^2=H$ ,  $R^1=mpem-Bu$   
 б:  $R^1=R^2=Me$



|                 |    |      |
|-----------------|----|------|
| 56,5—58         | 77 | [28] |
| 88—89           | 86 | [28] |
| 139—141         | 90 | [28] |
| 168—169         | 81 | [28] |
| 160—162         | 86 | [28] |
| 140—142         | 83 | [28] |
| 167—170 (разл.) | 82 | [28] |

|                   |    |      |
|-------------------|----|------|
| 197—200 (полимер) | 96 | [28] |
|-------------------|----|------|

|           |    |      |
|-----------|----|------|
| 129—131   | 5  | [28] |
| 158,5—159 | 76 | [28] |

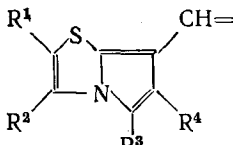
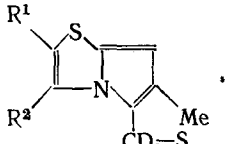
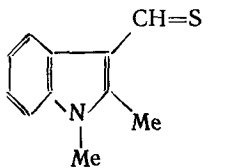
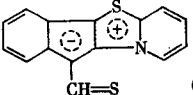
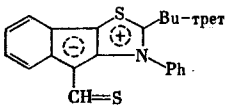
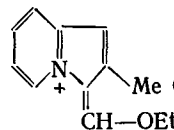
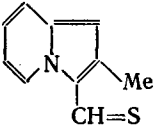
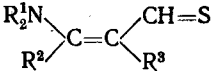
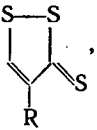
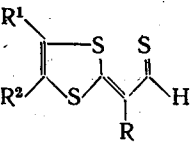
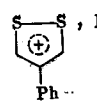
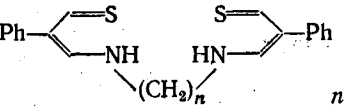
| № п/п | Реагент   | R-CH=S   | Т. пл., °C   | Выход, %                         | Ссылка                                       |
|-------|---|--|--|----------------------------------|--|
| 10    | R-CH=N <sup>+</sup> Me <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NaSH (XXVI') | а: R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



Таблица (продолжение)

| № п/п | Реагенты  | R-CH=S   | Т. пл., °С   | Выход, % | Ссылки  |
|-------|---|--|--------------|----------|---------|
| 13    | R-CH= $\overset{+}{N}Me_2$ ClO $_4^-$ , NaSH<br>(XXXIVa, б)   | <br>(XXXIIIa) | >215 (разл.) | 44       | [35]    |
|       |   | <br>(XXXIIIб) | >215 (разл.) | 43       | [35]    |
| 14    | <br>(XXXV)<br>Me ClO $_4^-$ , NaSH | <br>(XIIб)    | 88—89        | 33       | [28,33] |
| 15    | R-CH= $\overset{+}{N}Me_2$ PO $_2$ Cl $_2^-$ , NaSH<br>(XXXVII)   | <br>(XXXVI)   |              |          |         |
|       |   | а: R $_2^1$ = (CH $_2$ ) $_2$ O (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 $_2$ ) $_2$ O (CH $_2$ ) $_2$ , R $^2$ = Ph, R $^3$ = H                      | 139—140      | 27       | [36]    |
|       |   | г: R $_2^1$ = (CH $_2$ ) $_2$ O (CH $_2$ ) $_2$ ; R $^2$ , R $^3$ = (CH $_2$ ) $_3$            | 116—117      | 50       | [36]    |
|       |   | д: R $_2^1$ = цикло-C $_6$ H $_{11}$ , R $^2$ = R $^3$ = Ph                                    | 136,5        | 23       | [36]    |

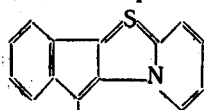
| № п/п | Реагенты  | $R-CH=S$  | Т. пл., °C   | Выход, %   | Ссылки   |
|-------|---|---|--|--|--|
| 16    |  (XLV), $R^1-C\equiv C-R^2$ (XLIV)         |  (XLVI)<br>а: $R = H, R^1 = R^2 = COOMe$<br>б: $R = Me, R^1 = R^2 = COOMe$<br>в: $R = Ph, R^1 = R^2 = COOMe$<br>г: $R = Ph, R^1 = R^2 = COOEt$<br>д: $R = Ph, R^1 = H, R^2 = COOMe$<br>е: $R = Me, R^1 = H, R^2 = COPh$<br>ж: $R = R^1 = H, R^2 = COPh$<br>з: $R = H, R^1 = R^2 = COPh$<br>и: $R = Ph, R^1 = R^2 = COPh$ | 88<br>123—126<br>152—154<br>130—134<br>124<br>156 разл.—274<br>152 разл.—198<br>143<br>— | 70; 75<br>75<br>85; 70<br>75<br>50<br>40<br>70<br>74; 70<br>63; 71 | [40, 42]<br>[42]<br>[40, 42]<br>[42]<br>[42]<br>[42]<br>[42]<br>[40, 42]<br>[39, 40] |
| 17    |  (XLIX), $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ , $n = 2, 3$ |  (La, 6), $n = 2, 3$  | —  | 60—80  | [43]   |
| 18    | $PhCO-C(Ph)=CHCl, Na_2S$  | $PhCO-CH(Ph)-CH=S$ (LI)<br>$\updownarrow$<br>$PhCO-C(Ph)=CH-SH$   | 84—86  | 30   | [44]   |
| 19    | $PhCOCH_2SCH_3-C(CH_3)_3$ (LXXIV)   | $(CH_3)_3C-CH=S$ (LXXIII)   | —  | ~50  | [65]   |
| 20    | $R-Li, EtO-CH=S$ (LXXVI)  | $(Me_3Si)_3C-CH=S$ (LXXV)   | 129—131  | 16   | [17]   |
| 21    | $R-Li, EtO-CH=S$ (LXXVIII)  | $2,4,6\text{-}mpem-Bu_3C_6H_2-CH=S$ (LXXVII)  | 146—147  | 56   | [16]   |
|       | $R-CH=NNH_2, S_2Cl_2$ (LXXIX)   | »   | —  | 40   | [16]   |

Модифицированная реакция Вильсмйера 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-(XXVIIIд)- и 7-(XXXId)-тиоформилзамещенных. 3-Метил-6-трет-бутилпирроло[2,1-*b*]тиазол также дает смесь, из которой 5-(XXVIIIг)- и 7-(XXXIг)-тиоформилпроизводные выделены с помощью препаративной ТСХ. Структура 5-тиокарбальдегида (XXVIIIг) надежно подтверждена рентгеноструктурным анализом [34].

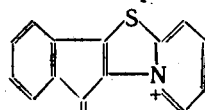
Для изучения методами спектроскопии ЯМР и ИК синтезированы дейтерированные ТА (XXXIIа, б) из соответствующих пирроло[2,1-*b*]тиазолов с использованием D(7)-диметилформамида и хлорокиси фосфора в 1,2-дихлорэтано [34].

Также сообщается [35] о синтезе стабильных тиоформильных производных 10Н-индено[2,1-*d*]пиридо[2,1-*b*]тиазола (XXXIIIа, б). При этом вместо ДМФА использован диметилтиоформамид, что позволило повысить выход солей (XXXIVа) и (XXXIVб) 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  $\text{X}=\text{S}$  или  $\text{O}$  [35].

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



(А), (XXXIIIа)

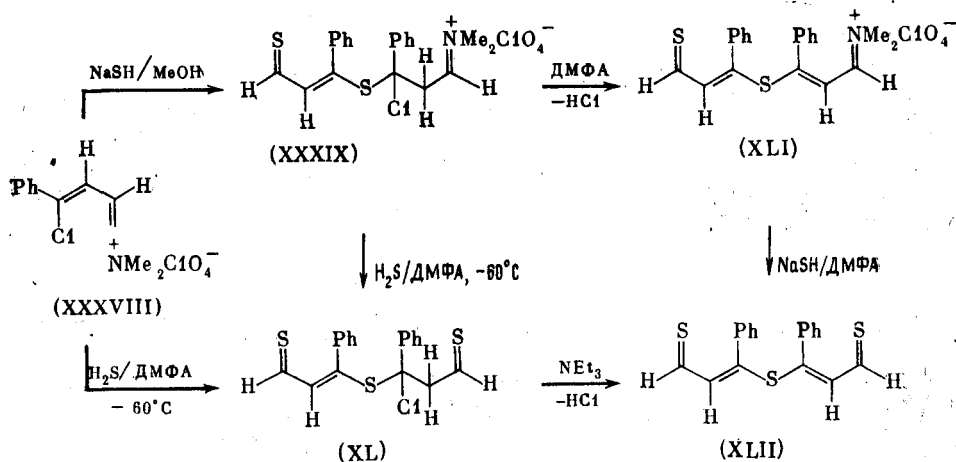


(Б), (XXXIIIа)

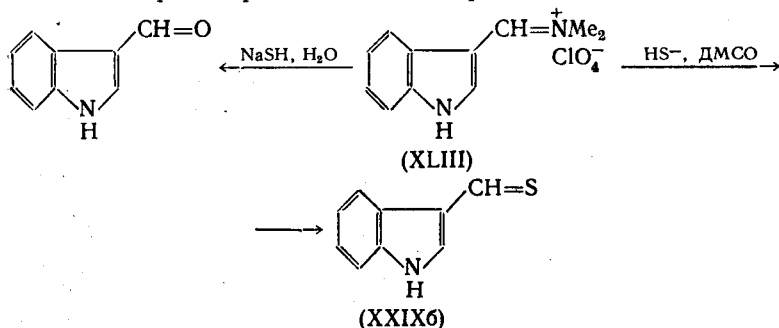
Предложен путь синтеза тиоформилиндолизиннов (XII) из этоксиметилениндолизиниевых солей (XXXV) [28, 33]. Он основан на конденсации перхлоратов 3Н-индолизиния с триэтилортоформатиом с последующей обработкой образующихся солей (XXXV) гидросульфидом натрия.

Недавно описан одностадийный метод синтеза алифатических и алициклических енаминотиоальдегидов (XXXVI), включающий последовательную обработку енаминов (XXXVII) ДМФА,  $\text{POCl}_3$  и  $\text{NaSH}$  [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.

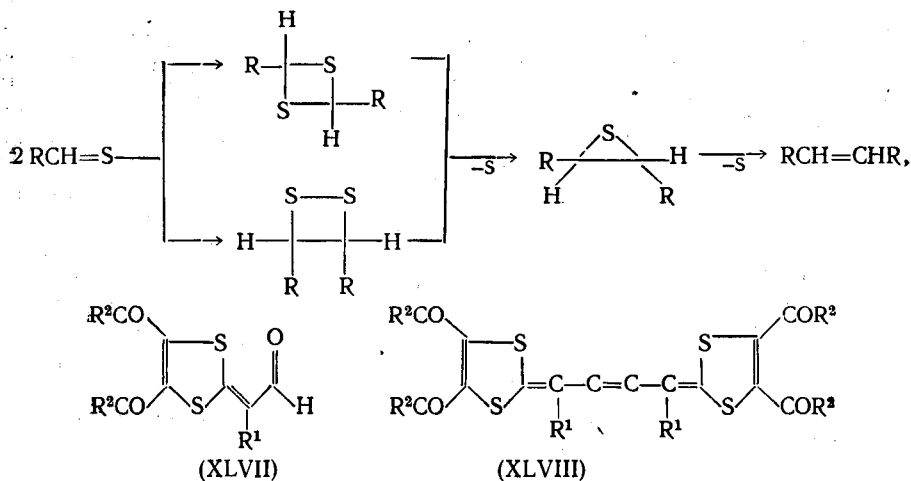


В условиях синтеза 3-тиоформилзамещенных индола и индолизина обработкой соответствующих метиниммониевых солей водным раствором гидросульфида натрия [33], перхлорат N-[(3-индолил)-метил]-N,N-диметилиммония (XLIII) гидролизуется до индол-3-карбальдегида [38]. Гидролиз соли (XLIII) легко осуществляется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



#### 4. Алкинилирование 1,2-дителиол-3-тионов

[2+3]-Циклоприсоединение эфиров ацетилендикарбоновой кислоты (XLIV,  $R^1=R^2=\text{COOMe}$  или  $\text{COOEt}$ ) или дибензоилацетилен (XLIV,  $R^1=R^2=\text{COPh}$ ), а также других активированных ацетиленов к 5-незамещенным 1,2-дителиол-3-тионам (XLV) приводит к 2-тиоформилметилена-1,3-дителиолам (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 алкенам (XLVIII) — продуктам бимолекулярного отщепления тиальной серы по схеме [40]:



#### 5. Аминолиз солей 1,2-дителиоля

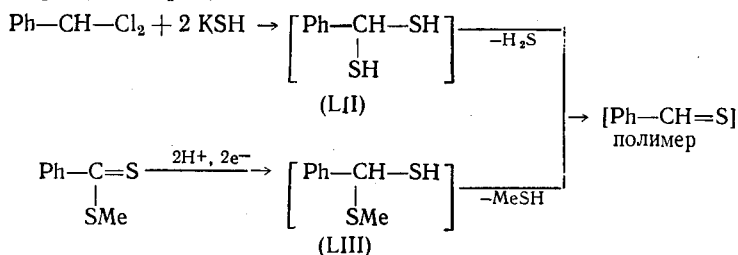
Обработка солей 1,2-дителиоля (XLIX) при 25°С эквивалентным количеством этилендиамина в этаноле или триметилендиамина в бензоле приводит к устойчивым ТА (La, б) [43] (таблица, № 17). Эта реакция открыла удобный синтетический путь к 14-, 15- и 16-членным тетра-аза-макроциклам [43].

#### 6. Гидротитиоз 1-хлор-2-бензоилстирола

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

## 7. Расщепление *гем*-дитиолов и их производных

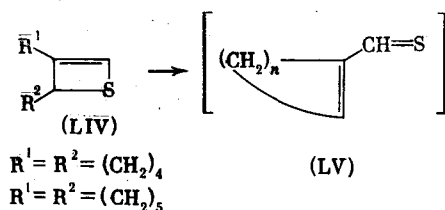
*гем*-Дитиолы и их S-производные могут расщепляться по одной из связей C—S с образованием тиокарбонильной группы [45]. Так, *гем*-дитиол (LII), полученный из бензальхлорида и гидросульфида калия, легко превращается в тиобензальдегид [45]. Первичный продукт (LIII) восстановления метилового эфира дитиобензойной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



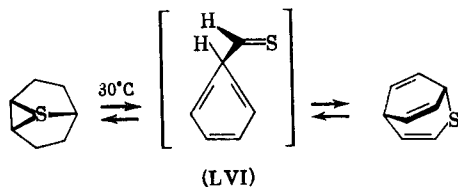
Некоторые 1,3,5-тритианы легко расщепляются при нагревании на исходные ТА [6, 9, 11, 46]. Это может быть использовано для «хранения» соответствующих ТА в виде тримеров с целью последующего изучения.

## 8. Перегруппировка циклических сульфидов

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

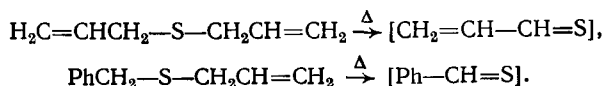


1-Тиоформилциклогептатриен (LVI) является активным интермедиатом при термической изомеризации по схеме [49]:



## 9. Термолиз ненасыщенных сульфидов

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

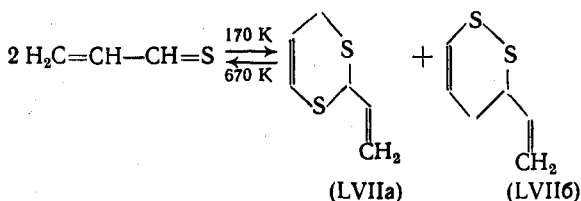


Тиакролеин идентифицирован в продуктах термолиза диаллилсульфида (550° С, 10–50 мм рт. ст.) методом микроволновой спектроскопии

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

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

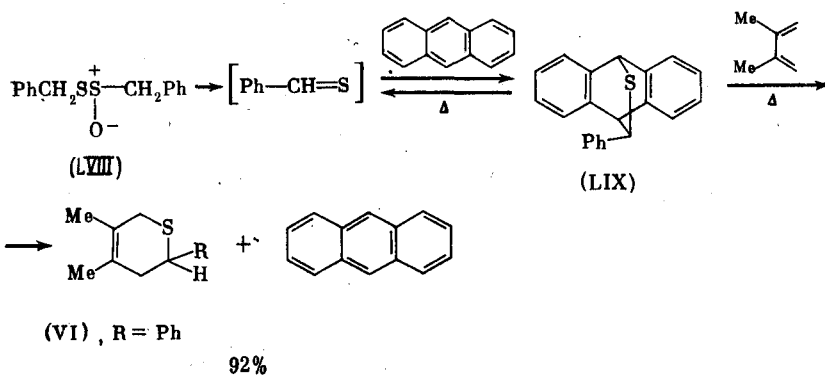
ФЗ-Спектр мономерного тиаакролеина удалось получить при исследовании продуктов термоллиза димеров Дильса-Альдера (LVIIa, б). Эта термическая реакция сделала доступным тиаакролеин для препаративных целей и дальнейших спектроскопических исследований [52, 53].



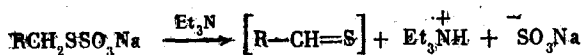
## 10. Расщепление дисульфидов и их производных

В последние годы выявлены новые предшественники ТА [20, 21, 54]. Ими, в частности, оказались алкилтиосульфиды, термоллиз которых стал общим и удобным методом генерирования ТА [54, 55]. Так, при нагревании S-бензилфенилметантиосульфидата (LVIII) в толуоле при 100° С образуется тиобензальдегид. Обусловленное его присутствием голубое окрашивание реакционной смеси (УФ-спектр:  $\lambda_{\text{max}}$  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].

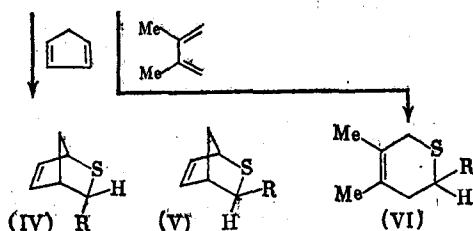
Обычно термоллиз тиосульфидов (LVIII) проводится в присутствии диенов или антрацена, являющихся «ловушками» ТА [54, 55]. Аддукт с антраценом (LIX) (выход 97%) сам может являться источником тиобензальдегида. Нагревание этого аддукта в присутствии 2,3-диметилбутадиена в запаянной трубке приводит к 2Н-дигидротиау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



Для синтеза ТА с электроноакцепторными заместителями очень удобны доступные соли Бунте (LX) [20]. Они легко подвергаются 1,2-элиминированию 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 СН-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-элиминирования [20].



(LX)

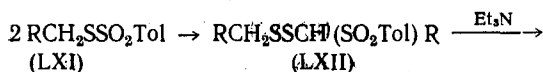


R=Et-CO (a) (гл. III), Ph-CO (б) (гл. III), PhNH-CO (в) (гл. III), Ph (г),  
4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (д).

Тиали в среде метанола при 20°С образуют с цикlopentadiеном 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<sub>3</sub><sup>2-</sup>) на ТА.

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

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



(LXI)

(LXII)



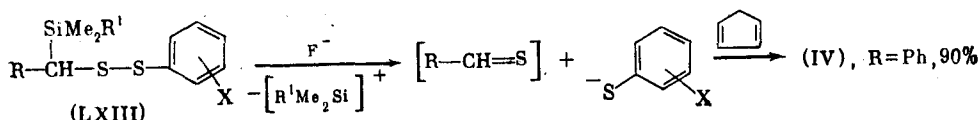
R=EtO-CO (a) (гл. III), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO (б) (гл. III), Ph (в),

4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (г); Tol=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Дисульфиды (LXIIa, б, г) реагируют с триэтиламином при 20°С с раствором цикlopentadiена в бензоле, образуя соответствующие аддукты (IV) и (V) с преобладанием *эндо*-изомера (IV). Среди исходных наименее реакционноспособно бензильное производное (LXIIв). Тем не менее в ацетонитриле оно образует аддукты (IVв) и (Vв).

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

Недавно предложен элегантный и общий метод получения тиоформильных соединений из [α-(диметилорганилсилил)органилметил]-(арил)дисульфидов (LXIII) [56]. Последние при действии аниона F<sup>-</sup> легко расщепляются на соответствующий ТА и арилтиолат-анион.



R<sup>1</sup>=Me, Ph; X=2-NO<sub>2</sub>, 4-Cl.

Эффективность расщепления определяется стабильностью арилтиолат-уходящей группы. 2,4,6-Трихлорфенилдисульфиды (LXIII, X=2,4,6-три-Cl) крайне неустойчивы. 2-Нитро- и 4-хлорпроизводные (LXIII, X=2-NO<sub>2</sub> или 4-Cl) весьма реакционноспособны, а незамещенные дисульфиды (LXIII, X отсутствует) расщепляются только при нагревании.

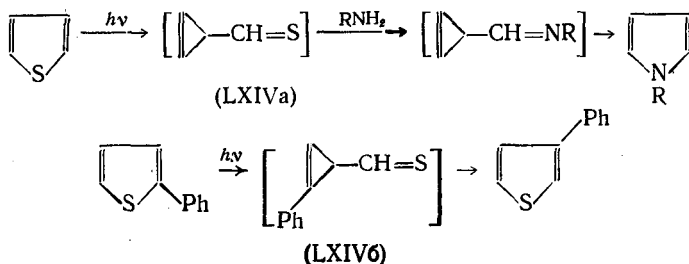
На скорость фрагментации — элиминирования влияет также активность источника иона фтора. В присутствии 18-краун-эфира-6 Cs F или

KF генерируют ТА медленно при 20°С, тогда как тетрабутиламмонийфторид ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ ) в тетрагидрофуране действует быстро в температурном интервале от 0°С до -78°С.

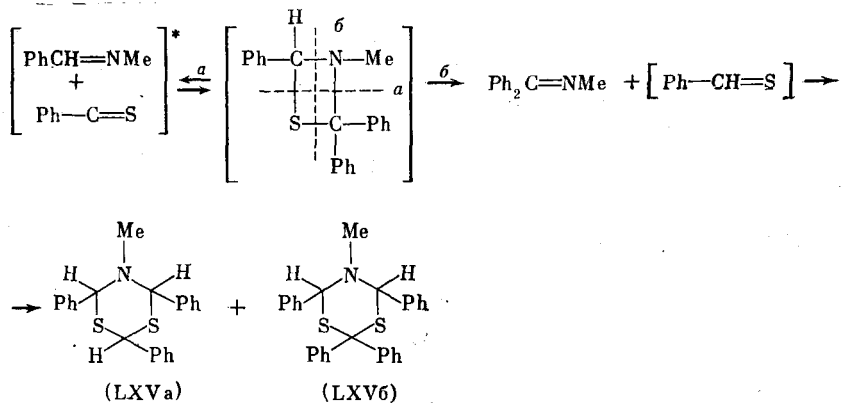
Тиобензальдегид присоединяется к цикlopentadiену, образуя смесь *экзо*- и *эндо*-циклоаддуктов (V), (IV) в соотношении 1:7. Преобладание *эндо*-изомера может быть обусловлено кинетическим фактором, однако модели Драйдинга свидетельствуют, что *эндо*-изомеры менее стерически затруднены и поэтому могут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

## 11. Фотохимические методы

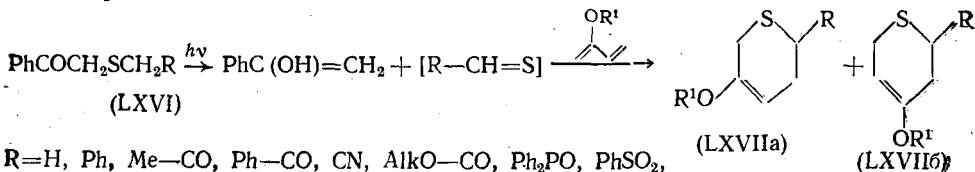
Некоторые виды сопряженных ТА генерируются при фотохимических реакциях и играют в них важную роль [8, 57, 58]. Так, 3-тиоформилциклопропен (LXIVa) является интермедиатом фотолитического превращения тиофена в N-алкилпирролы в присутствии аминов [57]. Образованием фенилциклопропентиокарбальдегида (LXIVб)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



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



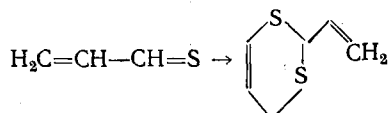
Недавно разработан простой метод синтеза диенофильных ТА путем облучения при 0°С смеси фенацилорганилсульфида (LXVI) с диеном [59, 60].


$$\text{EtO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}; \text{R}^1=\text{SiMe}_2-\text{Bu-mpem}.$$

Использование наиболее реакционноспособных диенов (например,



диена Данишевского)<sup>2</sup> позволяет «уловить» «экзотические» тиоформил-сульфон ( $\text{PhSO}_2\text{—CH=S}$ ) и тиоформилфосфинксид ( $\text{Ph}_2\text{PO—CH=S}$ ), кислородные аналоги которых не известны [60]. В случае  $\alpha, \beta$ -ненасыщенного ТА ( $\text{EtO—CO—CH=CH—CH=S}$ ) выход аддукта (LXVIIa) невелик (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]:

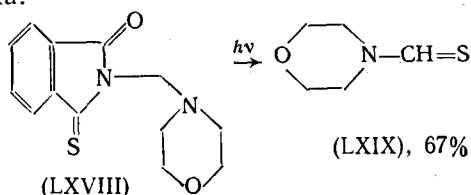


Для синтеза аддуктов (LXVII) необходим избыток диена и тщательно очищенные реагенты, чтобы свести к минимуму каталитическую тиальную самоконденсацию [60]. Выходы аддуктов донорно-замещенных ТА существенно зависят от строения диена, природы заместителя R в ТА и от условий реакции.

Регионаправленность циклоприсоединения  $\text{R—CH=S}$ , 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].

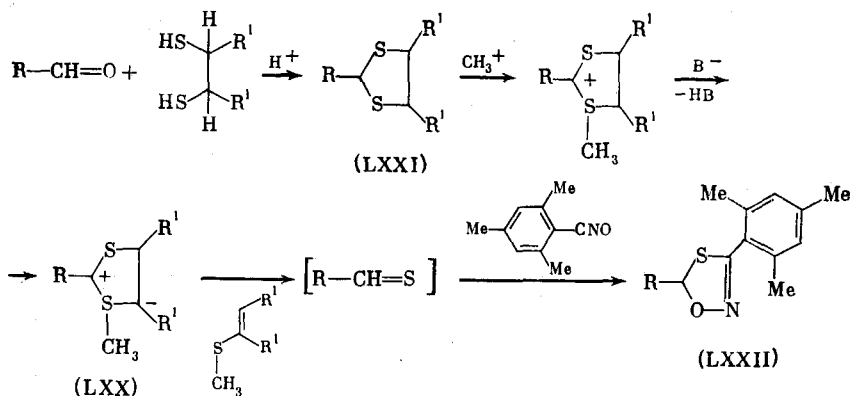
Благодаря различной региоселективности реакций диенов с донорно-или акцепторно-замещенными ТА стал доступным широкий ряд дигидротиопиранов [61].

Своеобразно протекает фотолитическое расщепление N-(N-морфолинметил)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:



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

<sup>2</sup>  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{—CH=CH—OMe}$ .

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

Таким образом, 1,3-дителианы 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 [ $\alpha$ -(диметилорганилсил)-органилметил'] (арил) дисульфидов [56].

## V. СТЕРИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТИОАЛЬДЕГИДЫ

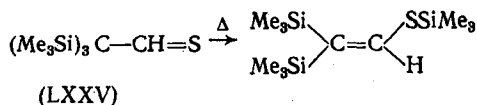
Более 100 лет попытки получения мономерных алифатических ТА были безуспешными [6, 11]. Лишь в 1983 г. удалось синтезировать первый долгоживущий алифатический ТА — 2,2-диметилпропантиаль (LXXIII) [65]. Исходным реагентом для его получения явился фенацил-неопентилсульфид (LXXIV), фотолиз которого в бензоле 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 метиле или эфире при  $20^\circ C$  достигает 16 ч. Относительная стабильность ТА (LXXIII), вероятно, обусловлена не только объемной трет-бутильной группой, но и чистой исходных реагентов, что исключает каталитические самопревращения тиаля. 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-(триметилсилил)этанталь (LXXV) [17]. Его синтез основан на реакции трис-(триметилсилил)метиллития (LXXVI) с О-этилтиоформиадом 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-(триметилсилил)-2-триметилсилилтиоэтен.



Первый стабильный экзамещенный тиобензальдегид — 2,4,6-трис-трет-бутилтиобензальдегид (LXXVII) — получен взаимодействием 2,4,6-трис-трет-бутилфениллития (LXXVIII) с О-этилтиоформиадом в тетрагидрофуране с последующей хроматографической очисткой [16]. Другой путь синтеза ТА (LXXVII) основан на реакции гидразона (LXXIX) с двухлористой 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  $\mu$  газообразного  $CH_2=O$  составляет 2,27 Д [68], это свидетельствует, что полярность связи  $C=S$  меньше, чем  $C=O$ .

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

Фотоэлектронные спектры тиакролеина 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 ( $M-45$ )<sup>+</sup>, соответствующим потере тиоформильной группы [33].

Положение полосы поглощения тиокарбонильной группы в ИК-спектрах (1100—1270  $cm^{-1}$ ) в настоящее время надежно определено благодаря успешному развитию химии тиокетонров [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  $cm^{-1}$  [69]. Полоса поглощения группы  $C=S$  в спектрах стерически стабилизированных ТА —  $Me_3C-CH=S$  (LXXIII) и  $(Me_3Si)_3C-CH=S$  (LXXV) находится при 1085 и 1120  $cm^{-1}$  соответственно [17, 65]. В ИК-спектрах устойчивых гетероциклических ТА (XXIXa), (XII), (XXVIII) содержится сильная полоса в области 985—950  $cm^{-1}$  [33]. На основании изучения эффекта растворителя она относится к колебанию связи  $C=S$ . В спектре ТА (XXIXa) эта полоса смещается от 978  $cm^{-1}$  в циклогексане до 956  $cm^{-1}$  в 1,1,2,2-тетрабромэтано [33]. В спектре енаминотиоальдегида (XIII) колебанию  $\nu_{C=S}$  отвечает полоса при 1260  $cm^{-1}$  [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 ( $\sim 520$  и  $\sim 550$  нм) малой интенсивности ( $\log \epsilon$  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-трет-бутил-1-тиоформилиндолизина (XXXa) в циклогексане имеется очень широкая  $n \rightarrow \pi^*$ -полоса с  $\lambda_{max}$  534 нм ( $\log \epsilon$  1,84) и плечом при  $\sim 570$  нм, а в спектре 2,3-диметил-1-тиоформилиндолизина (XXXb) — в интервале от  $\sim 510$  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 стабилизированных ТА характеризуются следующими параметрами (приводятся соединение,  $\lambda_{max}$ , нм, ( $\epsilon$ ), растворитель, литературная ссылка):  $(CH_3)_3C-CH=S$ , 508 (16) (MeCN)

[65];  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{CH}=\text{S}$ , 518 (15), 272 (9940), 212 (4320) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ); 503 (14), 277 (8720), 211 (5330) ( $\text{MeCN}$ ) [17]; 2,4,6-трет- $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}=\text{S}$ , 564 (19), 338 (1850) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ); 552 (19), 340 (1690) ( $\text{EtOH}$ ) [16].

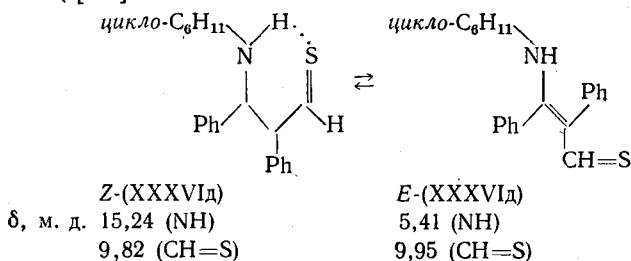
Спектры лабильных тиаакролеина и тиобензальдегида зарегистрированы при 77 К в специально подобранных условиях [50]. Рассчитанные значения  $\lambda_{\text{max}}$  хорошо согласуются с экспериментальными.

|  | $\lambda_{\text{max}}$ найдено |                         |                          | $\lambda_{\text{max}}$ 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  $^1\text{H}$  тиаальдегидов сигнал тиоформильного протона находится в слабом поле в довольно широком интервале ( $\delta$ , м. д. от 9 до 13) [17, 29, 28, 33, 34, 36, 38—40, 42, 65].

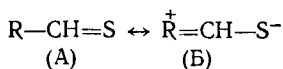
Считается, что 2,4,6-трис-трет-бутилтиобензальдегид (LXXVII) содержит самую «чистую» тиоформильную группу, имеющую сигнал протона при  $\delta$  13,02 м. д. [16].

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

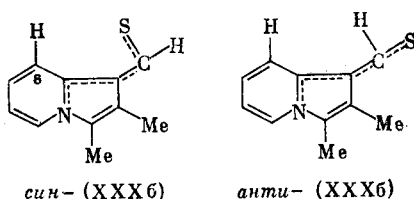


Тиаальдегиды (XXXVIa—г) являются *Z*-изомерами, и их строение соответствует исходным енаминам. Циклогексиламинозамещенный ТА (XXXVIд) содержит ~10% *E*-изомера [36].

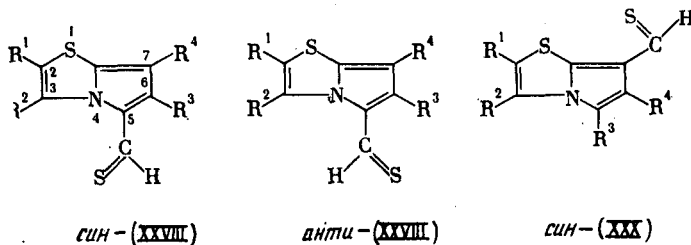
Подробно изучены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  тиоформилиндолизинов (XII), (XXX) [28]. 1- и 3-Тиоформильные группы оказывают сильное диамагнитное анизотропное дезэкранирующее влияние на противоположно расположенные атомы Н(8) и Н(5) соответственно. Химические сдвиги Н(5) в спектрах 3-тиоформилиндолизинов (XII) находятся в пределах  $\delta$  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].

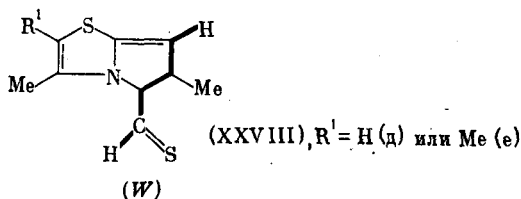


Температурная зависимость спектров ЯМР  $^1\text{H}$  свидетельствует о заторможенном вокруг связи гетероцикл— $\text{CH}=\text{S}$  вращении в тиоформилпирроло[2,1-*b*]тиазолах (XXVIII), (XXXI) [34]. Эти данные согласуются с существованием 5-тиоформилпроизводных (XXVIII) либо в *син*-конфигурации [соединения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



| <i>син</i> -(XXVIII) |                |                |                 |                | <i>анти</i> -(XXVIII) |                |                |                |                |
|----------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                      | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup> |                       | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> |
| а                    | H              | H              | Me              | H              | д                     | H              | Me             | Me             | H              |
| б                    | Me             | H              | Me              | H              | е                     | Me             | Me             | 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 ( $K_{\text{ССВ}}$  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  $^{13}\text{C}$  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].

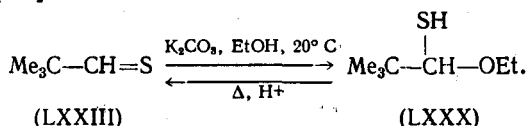
## VII. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОФОРМИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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  $\text{HCl}$  ведет в основном к образованию циклического тримера (1,3,5-третиана), а в щелочной среде получены высоко-

плавкие полимеры [71]. Синтез тиобензальдегида из бензальдегида и  $\text{H}_2\text{S}$  в высококислотной среде приводит главным образом к более стабильному  $\beta$ -изомеру; слабокислотная среда и низкая температура реакции дают не только больше  $\alpha$ -изомера, но и больше полимера с молекулярным весом  $\sim 1000$  [71].

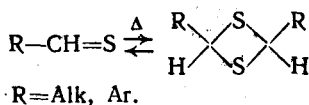
В работе [72] убедительно показано, что самопревращения мономерных ТА являются каталитическим процессом. Добавление протонных или люисовских кислот вызывает мгновенную тримеризацию и полимеризацию 2,2-диметилпропантиаля (LXXIII) во всех растворителях. Этим наблюдением авторы объясняют неудачи многих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

Разложению ТА способствуют и основные катализаторы (триэтиламин,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). В этих условиях в присутствии спирта из ТА (LXXIII) образуются в небольшом количестве тiaoацеталь (LXXX) и изомерные 1,3,5-третианы [72].



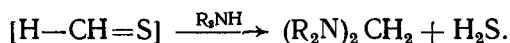
В чистых эфире, хлороформе ТА (LXXIII) существует длительное время в мономерном состоянии, но гидроксилсодержащие растворители вызывают быструю его тримеризацию [72].

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

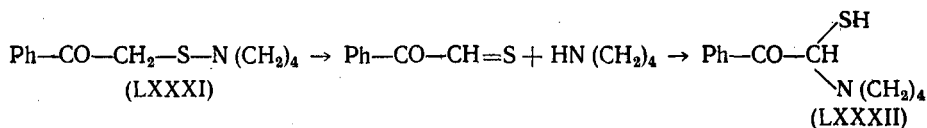


В виде димера (1,3-дитиетана) стабилизируется тiaoакролеин [59] (см. раздел IV); дитианы могут терять тиальную серу и переходить в симметрично замещенные этилены [40]. Однако для 2,2-диметилпропантиаля (LXXIII) доказательства образования димерного продукта не получены [72].

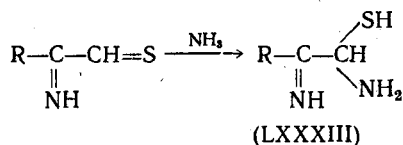
ТА активны в различных реакциях с нуклеофильными реагентами. Аминолиз промежуточно образующегося тиоформальдегида является важным звеном реакции метансульфенилгалогенидов со вторичными аминами [7].



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

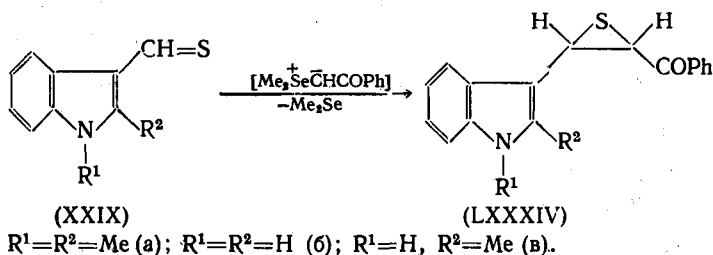


*гем*-Аминотиолы (LXXXIII) легко образуются из тиоформилиминов и аммиака [74].

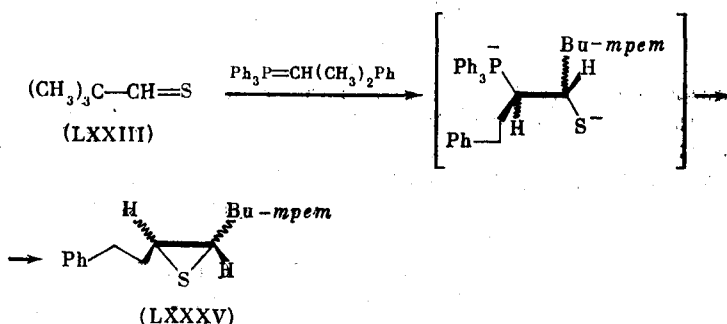


Тиоальдегиды, как и тиокетоны, образуют гидразоны и семикарбазоны [32, 38].

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

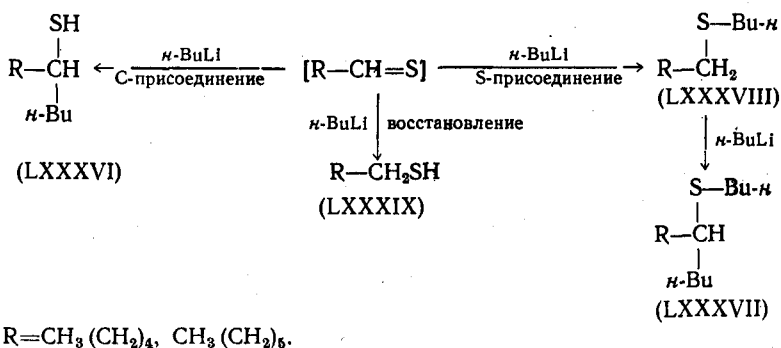


2,2-Диметилпропантиаль (LXXIII) реагирует с (3-фенилпропилиден)-трифенилфосфораном с образованием тирана (LXXXV) [72].



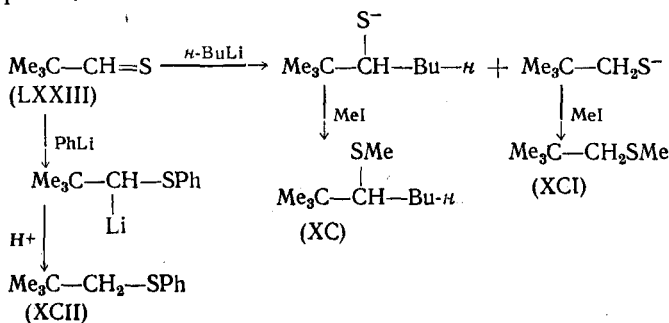
Реакции тиокетонов с металлоорганическими соединениями осуществляются двумя конкурентными путями — обычным нуклеофильным и/или тиофильным присоединением [11].

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,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CH=S}$  образует с 4-кратным избытком *n*-BuLi в эфире при 25°С: 73% тиола (LXXXVI), 19% сульфида (LXXXVII) и незначительные количества (3 и 4%) соединений (LXXXVIII) и (LXXXIX). При 0°С выход соединения (LXXXVI) снижается до 17%, а в тетрагидрофуране — до 2%.

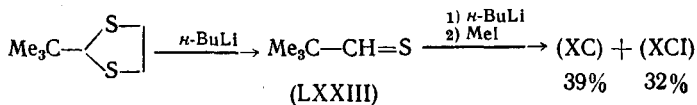


2,2-Диметилпропантиаль (LXXIII) в эфире реагирует с *n*-BuLi с образованием продукта присоединения по атому углерода и продукта восстановления [72]. Получение соединений (XC) (70%) и (XCI) (17%) при добавлении к реакционной смеси йодистого метила служит убедительным доказательством.

тельным доказательством реализации представленных на схеме направлений этой реакции.

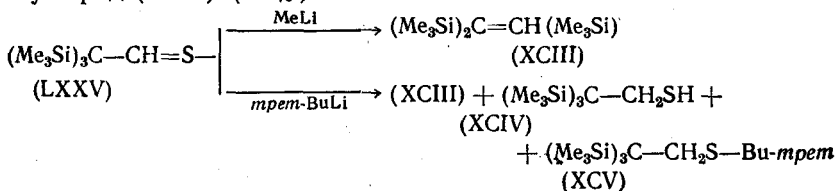


Авторы [72] осуществили реакцию 2-*трет*-Bu-1,3-дитиолана с *n*-BuLi по методу Вильсона [76]. Образование в обоих случаях продуктов (XC) и (XCI) говорит об участии в реакциях одного и того же ТА (LXXIII).



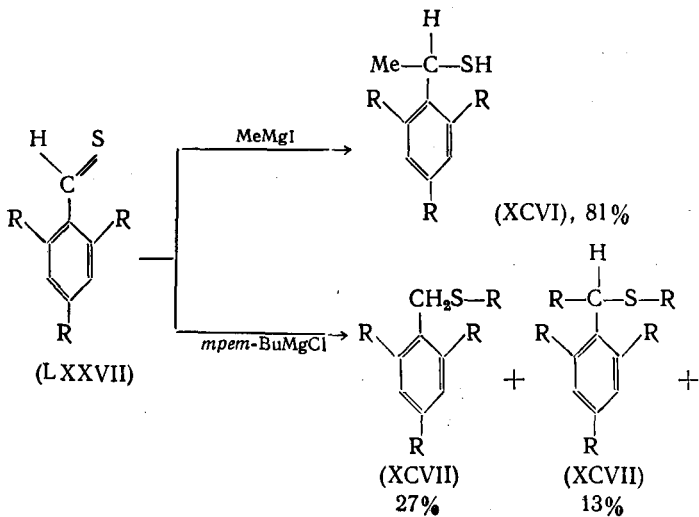
С фениллитием ТА (LXXIII) реагирует по тиофильному механизму с образованием неопентилфенилсульфида (XCII) (30%) [65].

Обработка *трис*-(триметилсилил)этантиала (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%).

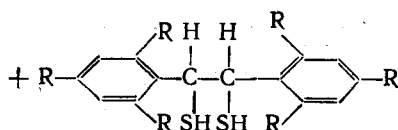


С реактивом Гриньяра ТА (LXXV) реагирует аналогичным образом, но с гораздо меньшей скоростью [17].

Интересные результаты получены при изучении реакции стабильного (2,4,6-три-*tert*-бутил)тиобензальдегида (LXXVII) с гриньяровскими и литийорганическими реагентами [77]. Взаимодействие тиала (LXXVII) с метилмагниййодидом приводит к тиолу (XCVI), а с *tert*-бутилмагнийхлоридом — к трем продуктам: сульфиду (XCVII), (XCVIII) и  $\alpha$ -дитиолу (XCIX).



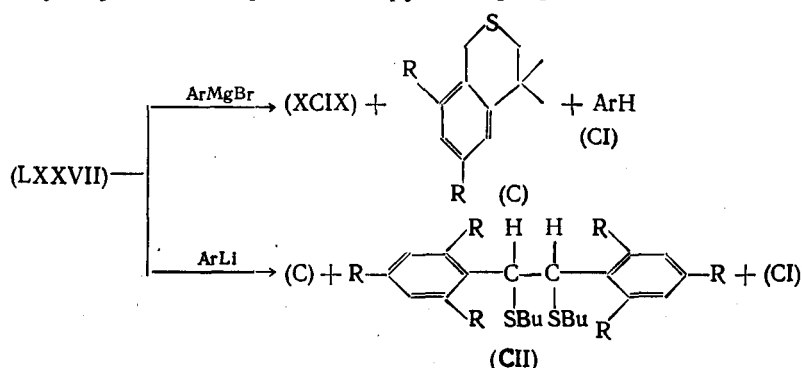




$R = \text{mpem-Bu}$

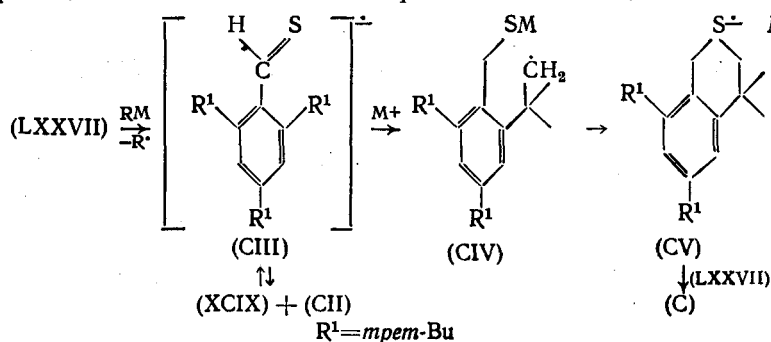
(XCIX), 31%

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



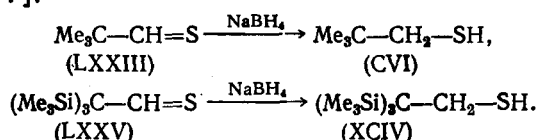
$\text{Ar} = 2, 4, 6\text{-}(\text{трет-Бу})_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $R = \text{трет-Бу}$ .

Для объяснения течения исследуемых реакций авторами привлечен механизм одноэлектронного переноса [77], используемый в свое время для реакций тиокетонс с металлоганическими 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].

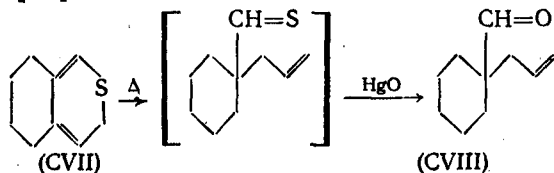
Тиоальдегиды, как и тиокетоны, легко восстанавливаются обычными восстановителями в соответствующие тиолы. Так, действием борогидрида натрия на 2,2-диметилпропантиаль (LXXIII) получен неопентантиол (CVI) [65, 72]; *трис*-(триметилсилил)этанталь (LXXV) количественно преобразуется в тиол (XCIV) [17]. Восстановлением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



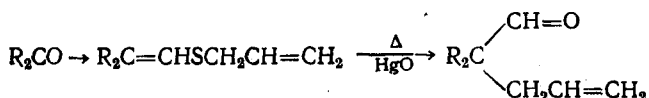
Отмечена склонность ТА к окислению в присутствии кислорода воздуха [39—42]. Даже чрезвычайно стабильный *трет*-бутилзамещенный

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

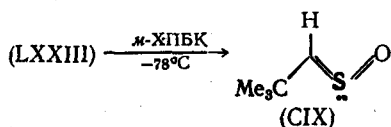
Интересным для установления механизма реакции и в препаративном отношении представляется окисление ТА *in situ*. Так, если простое нагревание сульфида (CVII) при 160—180°С приводит к полимерным продуктам, то в присутствии красной окиси ртути получен альдегид (CVIII) с выходом 82% [78].



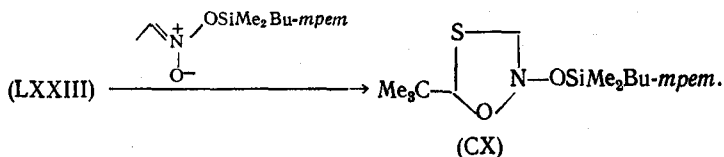
Подобная процедура существенно расширяет границы применения тиоклайзеновской перегруппировки и позволяет ее использовать для получения ненасыщенных альдегидов из карбонильных соединений [78].



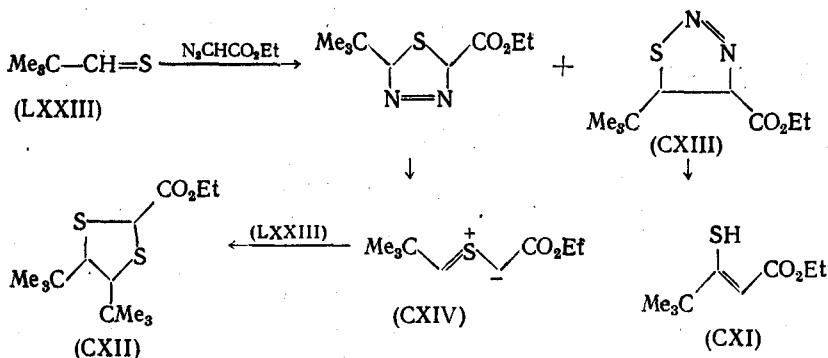
Окисление ТА (LXXIII) *m*-хлорпербензойной кислотой при низкой температуре приводит к сульфину (CIX) [65, 72].



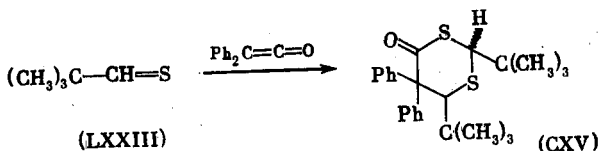
Отличительной особенностью тиокарбонильных соединений является их способность вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием ценных гетероциклических соединений [11]. В ТА это свойство выражено особенно сильно, и его удачно используют для улавливания ТА *in situ* [22, 72]. Так,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



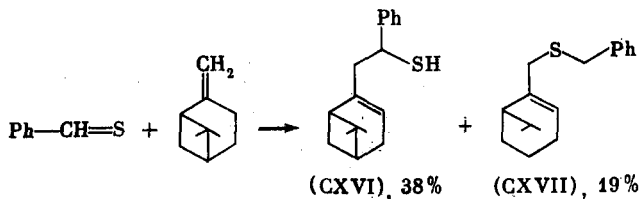
Тиокарбонильные соединения образуют с диазоалканами региоизомерные [2+3]-циклоаддукты [11]. При взаимодействии 2,2-диметилпропантиаля (LXXIII) с этилдиазоацетатом выделены в равных количествах тиол (CXI) и неразделимая смесь диастереомеров (CXII). Получение соединения (CXI) объясняется S—N-гетеролизом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



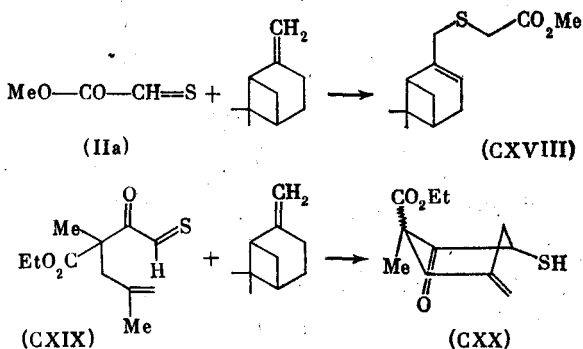
В реакции с дифенилкетеном ТА (LXXIII) дает со средним выходом смесь 2:1-циклоаддуктов (CXV). С диметилкетеном или 1,1-дифенилалленом реакции не имеют места [72].



Тиобензальдегид способен как 2π-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].

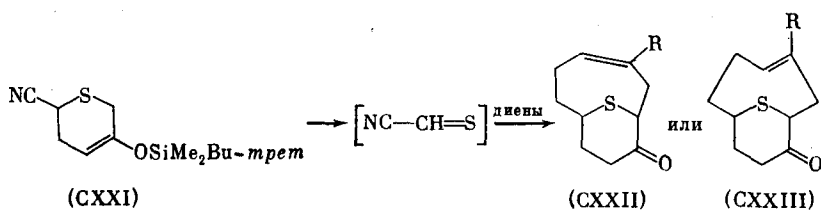


Очевидна перспективность реакций «ene-включения» ТА для синтеза циклических структур в мягких условиях.

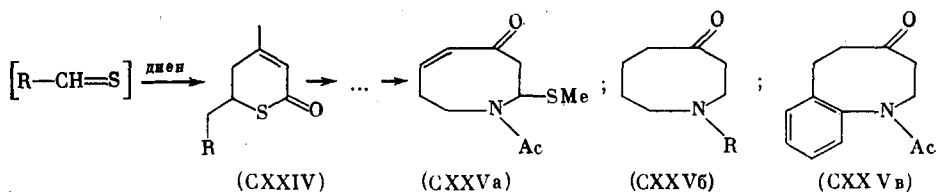
Реакции донорно- или акцепторнозамещенных ТА, генерируемых различными путями, с разнообразными диенами рассмотрены нами подробно в гл. III—V. Здесь целесообразно отметить работы, специально посвященные реакциям циклоприсоединения ТА.

Детально изучены особенности поведения тиобензальдегида, тиацетальдегида 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 (СХХI) явился исходным соединением недавно разработанного синтеза труднодоступных серосодержащих мостиковых циклодесенонов (СХХII), (СХХIII) [80].

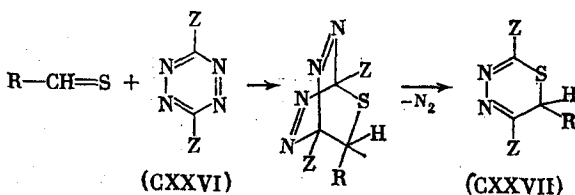


На основе азотсодержащих циклоаддуктов (CXXIV) разработано несколько методов синтеза производных азоциана (CXXV) [81].



$\text{R} = \text{NHCO}_2\text{Bu}-\text{трет}$ ,  $\text{CH}_2\text{NHCO}_2\text{Bu}-\text{трет}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Bu}-\text{трет}$ .

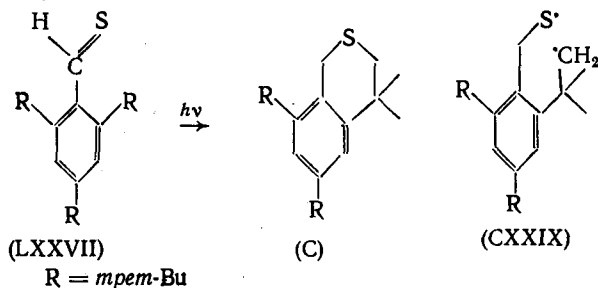
Как гетеродиенофилы ведут себя в реакции с тетразином (CXXVI) донорнозамещенные ТА — тиоформаты, тиоформамиды и тиобензальдегид [82]. Полученные в результате [4+2]-циклоприсоединения тиадиазины (CXXVII) могут терять атом серы и переходить в интересные в фармакологическом отношении пиразолы.



$\text{R} = \text{OEt}$ ,  $\text{OPr}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{Ph}$ .

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

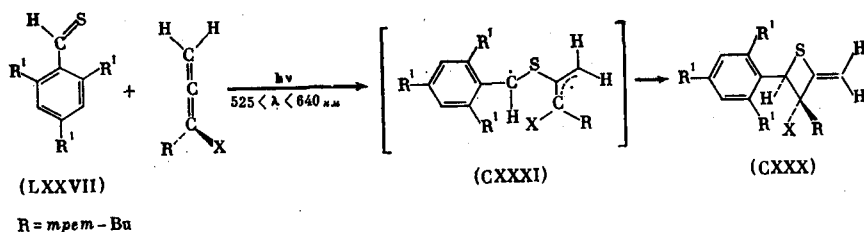
Облучение бензольного раствора (2,4,6-три-трет-бутил)тиобензальдегида (LXXVII) ртутной или натриевой лампами (соответственно  $\pi \rightarrow \pi^*$ -или  $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждение) приводит к бензотиолановому производному (CX) с выходом 91 или 96% соответственно [83]. Образование гетероцикла (CX) фотохимическим путем здесь неожиданно, так как известные фотореакции ароматических тиокетонных, имеющих  $\delta$ -водороды, дают производные циклопентантиола [11]. Особый интерес вызывает и реализация  $\delta$ -циклизации через  $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждение; в ароматических тиокетонах этот процесс осуществляется через состояние  $S_2$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) [11].



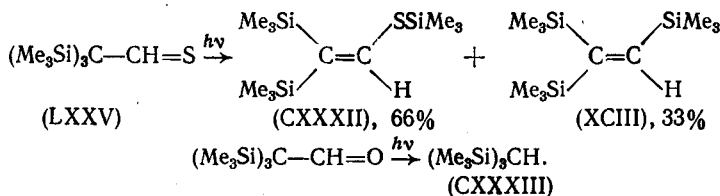
$\text{R} = \text{трет-Bu}$

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 алкокси-, алкилтио- или фенилалленами привело к одному стереоизомеру — тиетану (CXXX) через промежуточный бирадикал (CXXXI) [84].

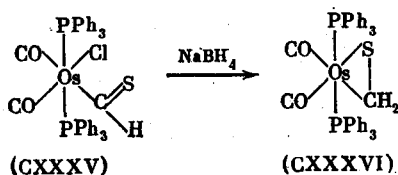


Фотолиз *трис*-(триметилсилил)этантала (LXXV) дает два соединения — замещенный сульфид (CXXXII) и этен (XCIII) [17]. Облучение соответствующего альдегида в аналогичных условиях привело к *трис*-(триметилсилилметану) (CXXXIII).

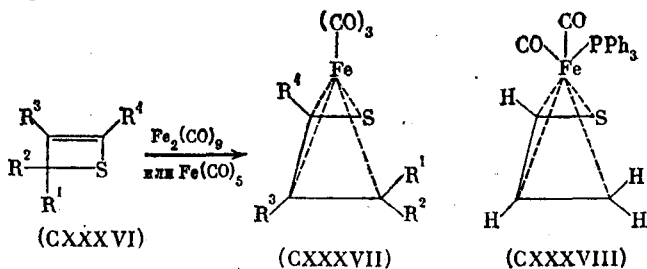


Образование соединения (CXXXII) из ТА (LXXV) путем 1,2-едвига Me<sub>3</sub>Si-группы из α-положения к тиокарбонильному углероду с сопутствующей десульфуризацией представляет собой новый тип фотореакций тиокарбонильных соединений [17].

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

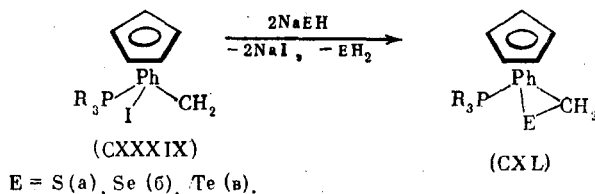


Обработкой тиегов (CXXXVI) нонакарбонилем железа при нагревании или пентакарбонилем железа при облучении получены комплексы нестабильного тиакролеина (CXXXVII) в виде красных или оранжевых кристаллов или масел [86]. Структура комплексов (CXXXVII) установлена на основании рентгеноструктурного анализа трифенилфосфинового производного (CXXXVIII), образованного из соединения (CXXXVII) замещением одной из карбонильных групп лигандом Ph<sub>3</sub>P. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H комплексов (CXXXVII) сопоставлены со спектром молибденового комплекса акролеина [86].



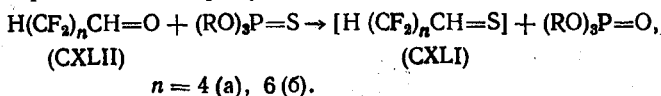
Недавно получены родиевые комплексы тиоформальдегида и его халькогенаналогов [87]. О селеноформальдегиде уже имеются первые сведения [88], теллуороформальдегид пока не известен.

Соединение (CXXXIX) реагирует при комнатной температуре в тетрагидрофуране с гидросульфидом натрия и образует тиоформальдегидный комплекс (CXLIa) с выходом 50%. Аналогичным образом действием NaSeH или NaTeH получены комплексы селеноформальдегида (CXLIb) и теллуороформальдегида (CXLIv) [87].

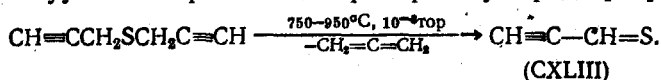


\* \* \*

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

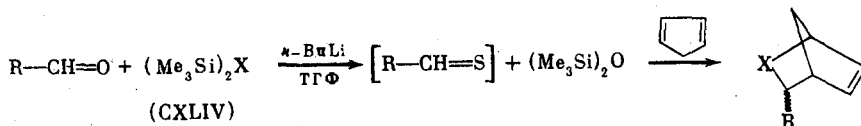


Найден селективный путь синтеза нестабильного тиопропиналя (CXLIII) вакуумным пиролизом дипропаргилсульфида [90].



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].



X = S, Se

R = Ph, 2-тиенил, *n*-Pr, трет-Бу

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бретль 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., Jung 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. Witak 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. Commun. 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. Commun. 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. Commun. 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. Commun. 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., Reinhoudt 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. Commun. 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. Commun. 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 гетероцикл. соединений. 1987. № 12. С. 1694.
39. Ahmed M., Buchsriber J. M., McKinnon D. M.//Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1991.
40. McKinnon D. M., Buchsriber 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 Thieme, 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, Yugoslavia, 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. Commun. 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. Commun. 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. Ведыс Э.//Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 12. С. 1587.
62. Coule J. D.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 5393.
63. Schaumann E., Rührter 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 Netherlands/1986. P. L15.
65. Vedejs E., Perry D. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1683.
66. Харгиттау 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. Jacox 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. Commun. 1981. N 12. P. 578.
72. Abraham E. P., Adlington R. M., Baldwin J. E. et al.//Ibid. 1982. N 19. P. 1130.
73. Steliou 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. Commun. 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 Я., Уйсаси К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 10. С. 2398.
91. Каграманов 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