

Таутомерия гетероциклических тиолов. Пятичленные гетероциклы

Е.Д.Штефан, В.Ю.Введенский

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского 1, факс (395–2)46–0331

Обобщены данные по таутомерии пятичленных гетероциклических тиолов и ее влиянию на поведение этих соединений в различных химических реакциях.
Библиография — 113 ссылок.

Оглавление

I. Введение	326
II. Фуран-, тиофен- и селенофентиолы	326
III. 5-Меркаптопиразолы	327
IV. Имидазолтионы и оксазол-2-тионы	327
V. Тиазол-2-тионы	327
VI. 1,3,4-Оксадиазолтионы и 1,3,4-тиа(селена)диазолтионы	328
VII. 5-Меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-тионы и 1,2,4-тиадиазол-3,5-дитион	328
VIII. 1,2,4-Триазолтионы	330
IX. Тетразолтионы	331

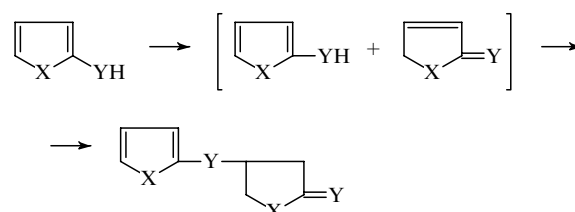
I. Введение

Способность гетероциклических тиолов к таутомерии вносит заметное разнообразие в их свойства по сравнению с ароматическими тиолами. В этой связи представляет интерес изучение влияния таутомерии на механизм реакций, протекающих с участием таких соединений. В настоящем обзоре мы попытались объединить результаты спектральных исследований и выборочно данные по реакционной способности тиолов пятичленных гетероциклов, а именно те из них, что непосредственно связаны с таутомерной природой последних. Следует отметить, что имеется ряд обзоров и монографий общего плана как по таутомерии,¹ так и по химии отдельных классов гетероциклических соединений,^{2–7} в которых в большей или меньшей степени затронуты и рассматриваемые нами вопросы. Однако в последние годы появился новый экспериментальный материал, требующий обобщения. Именно наличие новых данных послужило основанием для рассмотрения здесь тех или иных типов тиолов.

II. Фуран-, тиофен- и селенофентиолы

В отличие от гидроксипроизводных, существующих обычно в оксо-форме, фуран- и тиофентиолы по всем спектральным и другим физико-химическим характеристикам представляют собой меркаптосоединения.^{5, 6, 8–12} Единственное сообщение о существовании 2-меркаптоселенофена¹³ в тионовой форме не выдержало проверки.¹⁴

Вместе с тем таутомерная природа этих соединений никогда не ставилась под сомнение. Помимо тионового строения меркаптоальдиминов (см. обзор¹⁵) и кетонного строения соответствующих гетероциклических гидроксипроизводных (см., например, обзор¹⁶), важнейшим доводом в пользу таутомерной природы гетероциклических тиолов служила крайняя неустойчивость тиолов тиофенового и в особенности фуранового рядов. Еще большей лабильностью отличаются соответствующие селенолы. Некоторые из них лишь недавно удалось охарактеризовать спектральными методами.^{17, 18} Как оказалось, существует общая причина нестабильности гетероциклических тиолов и селенолов, связанная с их таутомерией. Анализ продуктов автопревращений показал, что эти соединения представляют собой димеры, образующиеся, вероятнее всего, путем присоединения халькогенола к собственной таутомерной форме.^{14, 16, 17–22}



X = O, S, Se; Y = S, Se

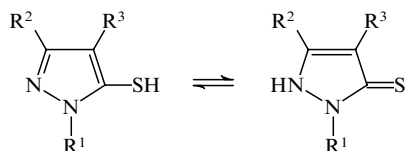
Е.Д.Штефан. Научный сотрудник лаборатории халькогенорганических синтезов ИрИОХ. Телефон: (395–2)46–0443.
Область научных интересов: химия гетероциклических тиолов.
В.Ю.Введенский. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. E-mail: vlad@iochem.irkutsk.su.
Область научных интересов: химия гетероциклических и кремнийорганических соединений.

Дата поступления 23 июня 1995 г.

Реакция катализируется триэтиламино и фенилгидразином (в последнем случае образуются гидразоны димерных продуктов, $Y = N-NHPh$).

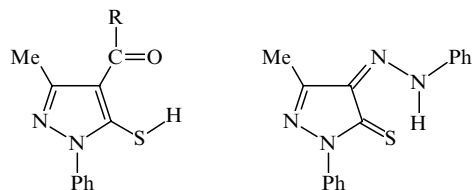
III. 5-Меркаптопиразолы

Меркаптопиразолы — редкий пример соединений, для которых таутомерия непосредственно фиксируется спектральными методами.²³



$R^1, R^2 = Me, Ph; R^3 = H, Me$

Положение равновесия сильно зависит от природы растворителя. В апротонных средах соотношение $[NH]:[SH]$ растет с увеличением полярности среды. Например, концентрация NH-формы 5-меркапто-1,4-диметилпиразола в диоксане близка к нулю, в ТГФ около 5%, а в ДМСО достигает 70%. В спиртах содержание NH-формы возрастает с повышением их способности к образованию водородных связей. В зависимости от природы заместителя, находящегося в положении 4, внутримолекулярные водородные связи стабилизируют ту или иную таутомерную форму. Так, в случае карбонильной группы — это тиольная форма, а в случае фенилазогруппы — тионная.



$R = H, Me, Ph$

Интересно отметить, что следов третьей возможной таутомерной формы (C—H) обнаружено не было.

В фотоэлектронных спектрах 1-метил-3-меркапто- и 1-метил-5-меркаптопиразолов, снятых в неполярных растворителях, зарегистрирована только SH-форма.²⁴

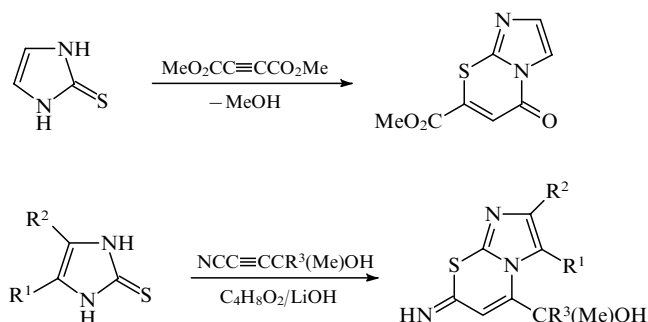
IV. Имидазолтионы и оксазол-2-тионы

Спектры ЯМР ^{15}N 1-метил-2-меркаптоимидазола свидетельствуют о том, что в полярном растворителе (ДМСО) это соединение существует только в тиамидной форме, тогда как в хлороформе наблюдается присутствие небольшого количества иминотиольной формы (2%).^{25,26} Предполагается, что дополнительная стабилизация тиамидной формы в ДМСО обусловлена образованием водородных связей с растворителем. Преобладание тиамидной формы подтверждено также методами УФ-,²⁷ ЯМР ^{13}C ,²⁸ фотоэлектронной спектроскопии,²⁹ ядерного квадрупольного резонанса³⁰ и измерением констант кислотности.³¹ Полярнографические исследования 1-метил-2-меркаптоимидазола показали, что в водном растворе при $pH < 6$ он находится в тионной форме, а при $pH > 6$ образует тиоляты.³²

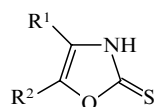
ИК-Спектр 1-метил-2-имидазолтиона, полученный Этлингером еще в 1950 г.³³ аналогичен спектру соответствующего имидазола, что является достаточно убедительным свидетельством в пользу тионной структуры.³⁴ Неожиданный результат получили испанские исследователи.³⁵ По данным ИК- и КР-спектроскопии имидазолтион на самом

деле является чистым тиолом в кристаллической фазе. Вероятно, эти выводы нуждаются в проверке.

В нуклеофильном присоединении имидазолтионов к активированной ацетиленовой связи реакционными центрами могут быть как сера, так и азот.^{36,37}



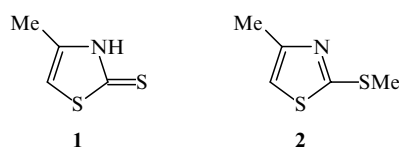
ИК-Спектры серии оксазол-2-тионов, согласно данным ряда исследователей,^{29,31,38–41} не дают оснований сомневаться в их тионной природе.



Расчет по методу MNDO также свидетельствует о предпочтительности тионной формы по сравнению с тиольной. Разность теплот образования этих двух форм в случае $R^1 = R^2 = H$ составляет $43.96 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴²).

V. Тиазол-2-тионы

Первым свидетельством в пользу тионной структуры тиазолтиона и его метильных производных послужили ИК-спектры, снятые Этлингером, совпадающие со спектрами тиазолонов.³³ Эти данные нашли подтверждение в более поздних работах.^{29,31,35,43–46} По мнению Шейнкера, Постовского и Ворониной,⁴³ тионная форма преобладает как в конденсированной фазе, так и в растворе (диоксан). Этот факт подтвержден сравнением спектров соединений 1 и 2.

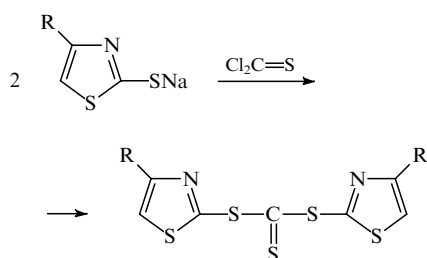


Флэтт,⁴⁴ кроме того, заметил, что полосы в области 3430 см^{-1} , отвечающие колебаниям группы NH и регистрируемые при съемке спектра в твердой фазе, исчезают в растворе CCl_4 . Отсюда был сделан вывод о существовании 4-метилтиазол-2-тиона в кристаллическом состоянии в виде тиамидных комплексов с водородными связями.

Доказательством тионной структуры 4-индолил-2-меркаптотиазола служит, во-первых, отсутствие полос поглощения SH-группы в ИК-спектрах и, во-вторых, наличие максимума при 332 нм в УФ-спектре, исчезающего в щелочной среде.⁴⁵

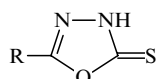
Разница в теплотах образования тионной и тиольной форм незамещенного потенциального меркаптотиазола, согласно расчету по методу MNDO, составляет $56.82 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что свидетельствует в пользу тионной формы.⁴²

В щелочной среде нуклеофильным центром в молекуле меркаптотиазола является экзоциклический атом серы. Так, например, тиазолтиоляты натрия в реакции с тиофосгеном дают эфиры тритиоугольной кислоты.⁴⁷



VI. 1,3,4-Оксадиазолтионы и 1,3,4-тиа(селена)диазолтионы

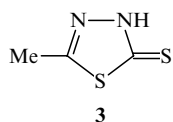
В 1956 г. Эйнсворт⁴⁸ получил ряд замещенных оксадиазолтионов.



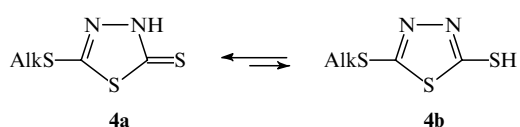
R = Alk, Ar, Het

Их тионовая структура была подтверждена ИК-спектрами.⁴⁸ Более поздние исследования^{49,50} дали тот же результат.

В 1958 г. Эйнсворт⁵¹ обнаружил, что ИК-спектр 5-фенил-2-меркапто-1,3,4-тиадиазола аналогичен спектру соответствующего оксазолтиона и, следовательно, это соединение также существует в тионовой форме. Аналогичный вывод был сделан и в недавней работе индийских исследователей,⁵² изучавших 5-замещенные 2-меркапто-1,3,4-тиадиазола. Химический сдвиг (δ) NH-протона в спектрах ПМР этих соединений составляет ~ 5.2 – 5.5 м.д. В ИК-спектре тиона **3** в конденсированном состоянии отсутствуют полосы поглощения SH-группы (2600 – 2500 см⁻¹).⁵³

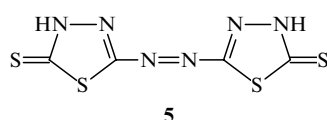


В системе



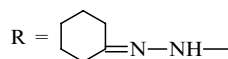
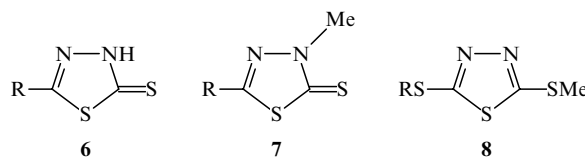
равновесие также сильно смещено в сторону тионовой формы, что подтверждается методами ИК- (отсутствие полосы поглощения SH-группы), ПМР ($\delta(\text{NH}) = 12$ – 14 м.д.) и ЯМР ¹³C спектроскопии ($\delta(\text{C}=\text{S}) = 188$ м.д.).^{54,55} И только в концентрированном растворе хлороформа в ИК-спектре зафиксировано слабое поглощение группы SH 2560 см⁻¹, что может свидетельствовать о сосуществовании двух таутомерных форм.

В ИК-спектре 2,2'-азо-1,3,4-тиадиазол-5-тиона (**5**) не найдено полос поглощения, отвечающих SH-группе.⁵⁶

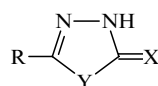


Гидразоны **6** и **7**, по данным Арвидссона и Сандстрема,⁵⁷ дают очень похожие УФ-спектры, сильно отличающиеся от

спектра S-метилованного соединения **8**, что, безусловно, доказывает их тионовую структуру.



Строение некоторых потенциальных тиолов и селенолов тиа- и селенадиазолов изучалось при помощи спектроскопии ЯМР ¹³C.⁵⁸ Установлено, что при окислении этих соединений соответственно в дисульфиды и диселениды химические сдвиги атомов углерода существенно изменяются: сигнал атома C(2) смещается в сильное поле (примерно на 30 м.д.), а сигнал C(5) — в слабое (10 м.д.).

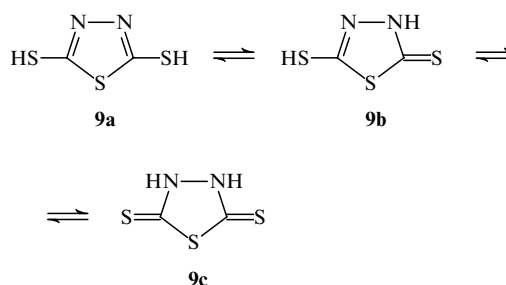


R = MeNH, *p*-MeC₆H₄NH, , X, Y = S, Se

Учитывая, что дисульфиды и диселениды должны быть хорошими моделями для тиольной и селенольной таутомерных форм, эти данные позволяют говорить о предпочтительности тионовой и селеноновой структур.

VII. 5-Меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-тионы и 1,2,4-тиадиазол-3,5-дитион

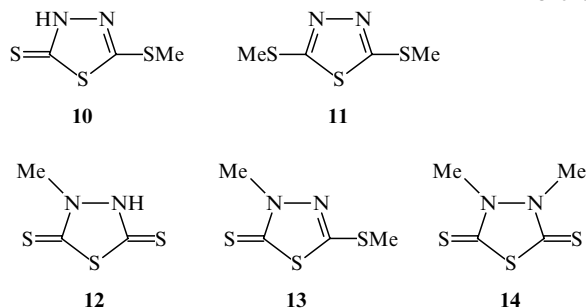
По данным авторов работы⁴³, ИК-спектры 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола (**9**)



содержат четкую полосу поглощения в области 2489 см⁻¹, отвечающую группе SH, и одновременно интенсивные полосы в области 3067 – 2860 см⁻¹, свидетельствующие о наличии группы NH. Отсюда был сделан вывод о смешанном, тион-тиольном, строении соединения **9**, т.е. о преобладании формы **9b**.

Позже Торн⁵⁹ предпринял основательное исследование абсорбционных спектров соединения **9** и ряда его метильных производных **10**–**14** (схема 1).

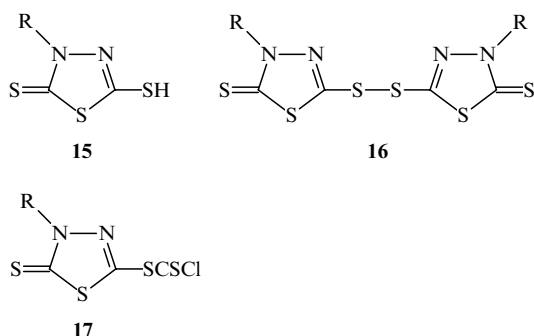
При анализе данных УФ-спектроскопии бросается в глаза сходство максимумов поглощения соединений **9**, **12** и **14**, что позволяет как будто сделать однозначный вывод о дитионовой структуре этих соединений. Однако ИК-спектры не подтверждают такого вывода. Так, в спектрах всех соединений, кроме **11**, присутствует полоса 1508 – 1475 см⁻¹, отнесенная к тиаамидному фрагменту. Но при этом во всех случаях, кроме соединения **14**, обнаруживается также и полоса 1435 – 1415 см⁻¹, которая должна быть отнесена к иминотиольной группе. Кроме того, в спектрах соединений **9**



Соединение	9	10	11	12	13	14
λ_{max}	335	318	288	333	320	324
	260	235	—	260	243	268

и **12** зафиксированы полосы в тиольной области (2590 и 2555 см^{-1} соответственно). Чтобы объяснить такое противоречие в данных ИК- и УФ-спектроскопии, Торн⁵⁹ предположил, что в концентрированном хлороформном растворе (условия съемки ИК-спектров) соединения **9** и **12** существуют в смешанной форме, тогда как в разбавленном спиртовом растворе (УФ) преобладает дитионовая форма. Авторы работы⁶⁰ предложили для соединения **9** «мономеркапто-монопольную» структуру. В другой работе⁶¹ исходя из ИК-спектров обосновано наличие как минимум одной тиольной группы, которая депротонируется при образовании комплексов с металлами.

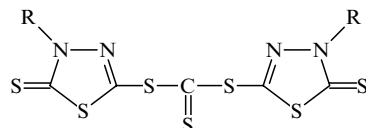
Наличие «слабой» полосы поглощения (в области 2490 см^{-1}), отвечающей тиольной группе, в отличие от «средних» полос 3060 и 2875 см^{-1} , отвечающих связи N—H, отмечено также в работе Заиди с соавт.⁶² В этой работе было высказано мнение, что структура **9b** должна быть исключена, так как полоса SH-группы слишком слаба по сравнению с полосой NH-группы, т.е. 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол существует в основном в дитионовой форме в равновесии с небольшим количеством тиольной. Однако уже в следующей работе⁶³ акценты были смещены; здесь и полосы SH называются уже «средними», а NH — «сильными». Этому есть два возможных объяснения. Во-первых, на авторов⁶³ могли повлиять их собственные данные по структуре комплексов **9** с переходными металлами, в которых лиганд находился в тион-тиолятной форме **9b**. Во-вторых, годом раньше вышла важная статья Антони с соавт.,⁶⁴ где впервые для разрешения данной проблемы была применена спектроскопия ЯМР ^{13}C (растворитель — хлороформ). В этой работе было найдено, что в соединениях **15–17** химические сдвиги двух атомов углерода в кольце существенно отличаются ($186–188$ и $144–154$ м.д.), тогда как в симметричном дитионе **14** это значение равно 180 м.д. Это достаточно надежно доказывает наличие структуры типа **9b**. В ИК-спектрах соединения **15**



R = Ph, Me

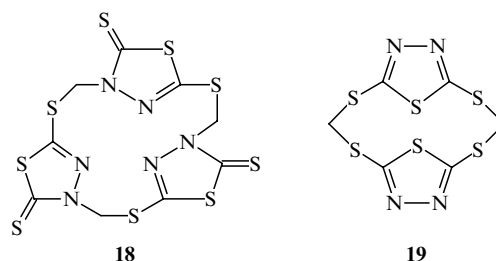
зафиксированы полосы 2560 и $933–930\text{ см}^{-1}$, исчезающие при его окислении иодом в дисульфид **16**. Они отнесены к валентным (S—H) и деформационным (C—S—H) колебаниям.

Меркаптотионы в реакции с тиофосгеном не дают продуктов присоединения по азоту, а образуют тритиокарбонаты.^{47, 64}

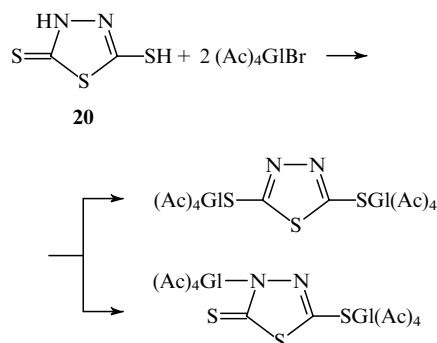


R = Me, Ar

Незамещенный меркаптотиадиазолтион реагирует с дибромалканами в присутствии оснований с образованием различных макрогетероциклических соединений.⁶⁵ Состав конечных продуктов сильно зависит от условий реакции и выбора исходных реагентов. Так, например, использование дибромметана и одного эквивалента щелочи (KOH) позволяет получить тритиадиазолинофантриитион (**18**) — продукт реакции как по атому серы, так и по атому азота. Применение же двух эквивалентов щелочи дает тетратиадиазолинофан (**19**).

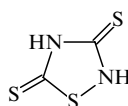


Реакция с 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилбромидом (α -ацетобромглюкозой, $(\text{Ac})_4\text{GIBr}$) в зависимости от условий приводит к *S,S'*- или *S,N*-бисгликозидам.⁶⁶



При этом *S,N*-аддукт получается либо последовательным гликозидированием соединения **20** сначала одним, а затем вторым молекул $(\text{Ac})_4\text{GIBr}$, либо гликозидированием ртутной соли **20**, либо перегликозидированием *S,S'*-аддукта в присутствии HgBr_2 .

Для 1,2,4-тиадиазол-3,5-дитиона данные ИК-спектроскопии⁶⁷ как будто свидетельствуют в пользу дитионовой структуры.



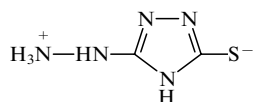
Интенсивное поглощение при 3010 и 2830 см^{-1} относится к группе NH, тогда как полоса SH в области 2600 см^{-1} отсутствует.

VIII. 1,2,4-Триазолтионы

Рейнольдс и Ван Аллан в 1959 г.⁶⁸ на основании сравнения УФ-спектров потенциальных меркаптотриазолов и их *S*-метил- и *S*-ацилпроизводных сделали вывод о преобладании тионовой формы. Этот вывод был подтвержден методами ИК- и ЯМР-спектроскопии на примере 3-меркапто-1,2,4-триазолов с различными заместителями в положениях 4 и 5 (см.^{69–71,29}). В ИК-спектре 4-амино-1,2,4-триазол-3,5-дитиона нет полос поглощения SH-групп, но есть полосы 1333 , 1519 см^{-1} , приписываемые фрагментам C=S и HN—C=S. Последние исчезают при алкилировании дитиона иодистым метилом.⁷² 4-Амино-3-гидразино-5-меркапто-1,2,4-триазол по данным рентгеноструктурного анализа кристаллизуется в тионовой форме.⁷³

В то же время ИК- и ПМР-спектры 5-ферроценил-4-фенил-1,2,4-триазол-3-тиола свидетельствуют, скорее, о существовании его в виде смеси таутомеров.⁷⁴ Такой же вывод делается и относительно 4-амино-5-меркаптотриазолов и полученных из них оснований Шиффа. В ИК-спектрах этих соединений имеется слабое поглощение в области $2550\text{--}2480\text{ см}^{-1}$, приписываемое тиольной группе. Кроме того, в спектрах ПМР наряду с протонами NH-групп был зарегистрирован тиольный протон с химическим сдвигом около $8.5\text{--}8.8$ м.д.^{75,76} Более того, было высказано смелое предположение,⁷⁷ что отсутствие в ИК-спектрах 4-амино-5-меркаптотриазолов сигналов в тиольной области еще не свидетельствует об отсутствии тиольной формы, поскольку связь S—H характеризуется обычно очень слабым поглощением.⁷⁷

Для 3-гидразино-5-меркапто-1,2,4-триазола на основании кристаллографических данных предложена цвиттер-ионная структура.⁷⁸

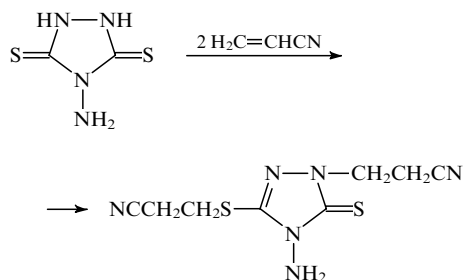


Так, длина связи C—S равна 0.174 нм, что, конечно, ближе к длине простой, чем двойной связи.

В молекуле 1,2,4-триазолтионов в зависимости от природы атакующего реагента и условий реакции в роли нуклеофильного центра могут выступать как атом серы, так и атомы азота (схема 2).^{79–83}

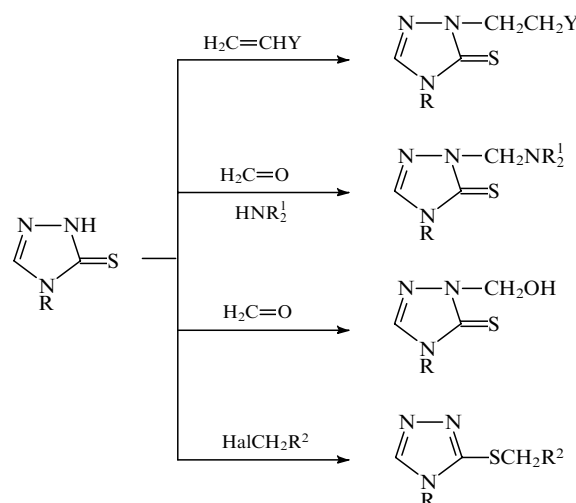
Введение в положение 5 ариламиногруппы не приводит к изменению направления реакций нуклеофильного замещения.⁸⁴

Цианэтилирование независимо от природы заместителей в положениях 4 и 5 протекает по атому азота^{72,85–87} за одним исключением:⁷²



Напротив, соединения типа HalCH_2R , как правило, реагируют по атому серы.^{79,81–85,87–89}

Схема 2



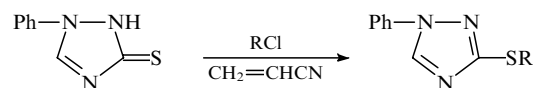
$\text{R} = p\text{-XC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{OEt}$;

$\text{Y} = \text{CN}, \alpha\text{-Py}$;

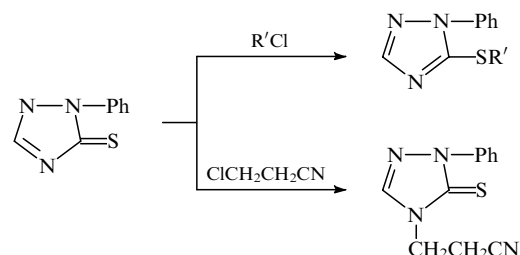
$\text{NR}_2^1 = \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ и др.;

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p, \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{CH}_2\text{COOH}$

Ситуация меняется, если арильный заместитель оказывается в положении 1 или 2. При этом цианэтилирование 1-фенил-1,2,4-триазол-3-тиона происходит по атому серы, а алкилирование 2-фенил-1,2,4-триазол-3-тиона β-хлорпропионитрилом может идти по атому азота.⁹⁰



$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}, \text{CH}_2\text{Ph}$



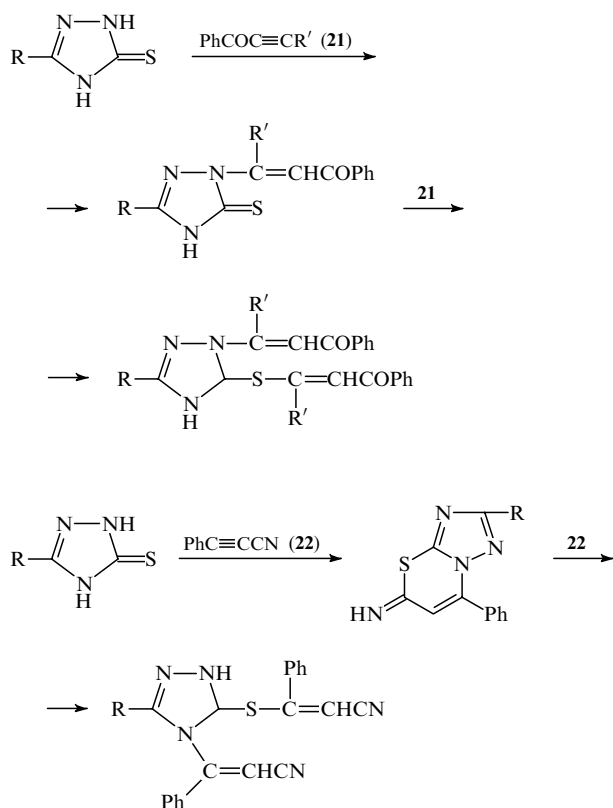
$\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}, \text{CH}_2\text{Ph}$

Относительно механизма цианэтилирования полагают, что первоначально всегда происходит атака реагента по атому серы, так как на нем сосредоточен больший отрицательный заряд, однако затем протекает перецианэтилирование с участием второй молекулы реагента. В качестве обоснования приводятся квантовохимические расчеты распределения зарядов в молекулах триазолтионов методом МО в приближении Хюккеля.⁹⁰

Ацилирование 4,5-дизамещенных триазол-3-тионов хлорангидридами бензойной и коричной кислот в конечном счете дает C—N-продукты, но если в обоих положениях находятся фенильные заместители и реакция проводится в щелочной среде, то удается выделить также C—S-производные, которые при нагревании, легко переацилируются.^{86,87}

Ацетилен под давлением в присутствии щелочи дает с 1,2,4-триазолтионами *S*-винильные производные. При ис-

пользовании катализаторов (однохлористая медь, ацетат кадмия) удается провести дальнейшее винилирование по азоту.^{91–93} Образование дивинильных продуктов происходит и в случае различных замещенных ацетиленов.^{94,95}

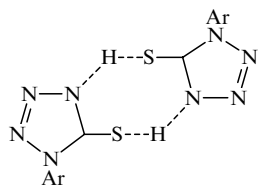


Однако при этом первоначально протекает *N*-винилирование.

IX. Тетразолтионы

Либер с соавт.⁹⁶ в 1958 г. не обнаружил в ИК-спектрах арилтетразолтионов сигналов, соответствующих SH-группе. Поглощение в областях 1500–1470 и 1359–1338 см⁻¹ было отнесено соответственно к фрагментам N=C=S и C=S. В пользу тионовой структуры свидетельствовал и тот факт, что УФ-спектры метил- и бензилтиотетразолов оказались отличными от спектров меркаптопроизводных и больше напоминали спектры нетаутомерных тетразолов.⁹⁷

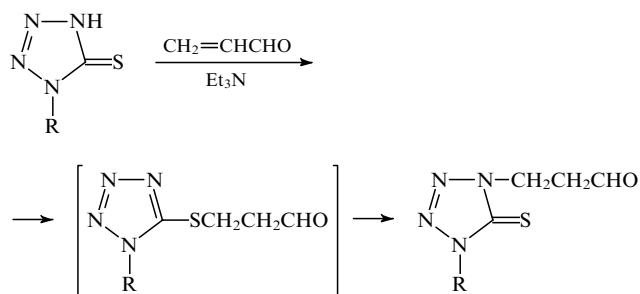
Кауэр и Шеппард⁹⁸ сделали вывод о том, что УФ- и ИК-спектры арилмеркаптотетразолов не соответствуют спектрам арилтетразольных систем. Однако вопрос о положении протона остался нерешенным, и было высказано предположение, что арилмеркаптотетразолы могут существовать в виде димеров, скрепленных водородными связями (по крайней мере в твердом состоянии или малополярных растворителях).



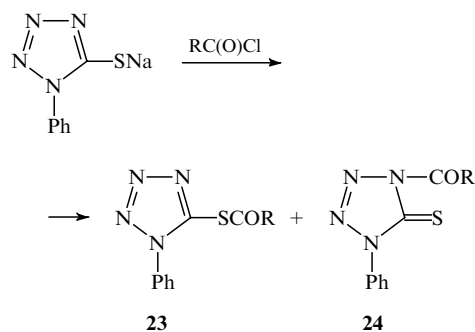
Достаточно определенные результаты получены с помощью спектроскопии ЯМР ¹³C (см.^{29, 58, 99–101}). Показано, что химический сдвиг углеродного атома в замещенных тетра-

золтионах равен 163–165 м.д. (в зависимости от заместителя и растворителя), тогда как для *S*-производных (сульфиды, дисульфиды и др.) эта величина на 8–18 м.д. меньше. Таким образом, подтверждается тионое строение рассматриваемых соединений. Согласно спектрам ЯМР ¹⁵N тетразолтионы преимущественно имеют 2Н-строение,¹⁰² однако профессор Стефанияк¹⁰³ считает, что преобладающей структурой является 4Н-тетразол-5-тион.

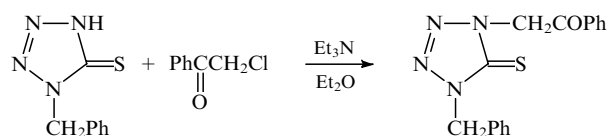
С химической точки зрения свойства тетразолтионов подобны свойствам триазолтионов. Так, например, они подвергаются пиридилэтированию⁸⁰ и аминотилированию¹⁰⁴ по атому азота, соседнему с тионовой группой. Вместе с тем в реакциях с α,β-ненасыщенными карбонильными соединениями и при цианэтировании тетразолтионы более склонны к образованию сульфидов, нежели триазолтионы.^{99, 105, 106} При этом в присутствии триэтиламина присоединение идет по атому азота, а в щелочной среде — по сере. Образующиеся сульфиды могут перегруппировываться в C–N-аддукты. Более того, специальным экспериментом при помощи спектроскопии ПМР было показано, что C–S-аддукт является промежуточным в реакции, катализируемой триэтиламином.



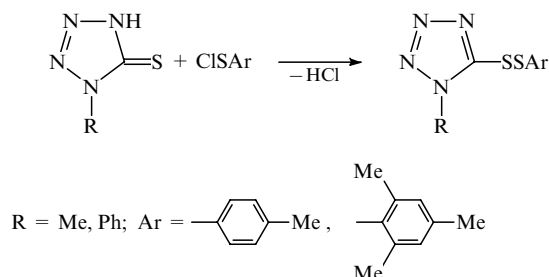
Направление ацилирования зависит как от природы заместителя в кольце, так и от строения ацилгалогенида.^{100, 107, 108} 1-Фенилтетразол-5-тиолят натрия, например, дает смесь продуктов ацилирования по сере и по азоту в положении 4, причем доля последнего уменьшается с ростом объема алкильного заместителя R.



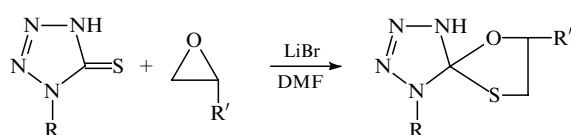
При R = Me выход соединений **23** и **24** оказывается равным, а при R = Bu^t C–N-аддукт не образуется. В случае 1-алкилтетразолтионов ацилированию подвергается не только атом азота в положении 4, но и азот в положении 2, при этом образуется смесь трех продуктов. Аренсульфонилхлориды, бензилхлорид, а также соединения со связью Hal–C(sp³) реагируют по атому сере. Известно только одно исключение.



Арилсульфанилхлориды в эфире в присутствии пиридина реагируют с тетразолтионами с образованием дисульфидов.¹⁰⁹



Диазометан дает с 1-метилтетразол-5-тионом смесь S- и 4-N-метильных производных,¹⁰¹ а оксираны образуют спироциклические 1,3-оксатиоланы.¹¹⁰

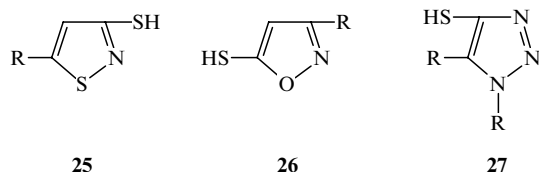


1,2,3,4-Триазол-5-тиону на основании отсутствия поглощения в области 2600–2500 см⁻¹ в ИК-спектрах была приписана тионовая структура.¹¹¹

В щелочной среде это соединение алкилируется и ацилируется по атому серы.^{100, 111–113}

* * *

Из сравнительного анализа строения таутомерных тиолов пятичленных гетероциклов можно сделать следующие выводы. Тионовая форма преобладает у всех азолов, у которых меркаптогруппа находится между двумя гетероатомами, как, например, в имидазол-2-тионе, тиадиазол-2-тионе или тетразолтионе. Исключением является 5-меркапто-1,2,4-тиадиазол-3-тион, который, скажем, в отличие от 1,2,4-тиадиазол-3,5-дитиона, содержит тиольную группу. Если же указанное условие не соблюдено, и по крайней мере одним из «соседей» меркаптогруппы является атом углерода, то можно ожидать преобладания тиольной формы. К таким соединениям относятся фуран-, тиофен- и селенофентииолы, меркаптопиразолы, а также не рассмотренные в настоящем обзоре (см. обзор¹) 3-меркаптоизотиазолы **25**, 5-меркаптоизоксазолы **26** и 4-меркапто-1,2,3-триазолы **27**.



Относительно особенностей химических свойств рассматриваемых соединений можно сказать, что преобладание той или иной таутомерной формы часто не является определяющим фактором в региональном направлении реакций. В качестве примеров можно привести алкилирование азолтионов алкилгалогенидами по атому серы и автотиолирование фуран-, тиофен- и селенофентииолов.

Литература

1. J.Elguero, C.Marzin, A.R.Katritzky, P.Linda. *The Tautomerism of Heterocyclic Compounds*. Academic Press, New York, 1976

2. J.Sandstrom. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **9**, 165 (1968)
 3. A.R.Katritzky, J.M.Lagowsky. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2**, 3 (1963)
 4. F.Kurzer. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **5**, 119 (1965)
 5. S.Gronowitz, A.-B.Hörnfeldt. In *Thiophene and Its Derivatives*. Interscience, New York, 1986. P.136
 6. М.В.Ульев, Е.Д.Штефан, В.Ю.Введенский. *Успехи химии*, **60**, 2528 (1991)
 7. B.V.Trzhtsinskaya, N.A.Abramova. *Sulfur Rep.*, **10**, 389 (1991)
 8. E.Niwa, H.Aoki, H.Tanaka, K.Munakata, M.Namiki. *Chem. Ber.*, **99**, 3215 (1966)
 9. А.В.Анисимов, В.С.Бабайцев, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1313 (1980)
 10. J.J.Peron, P.Saumagne, J.M.Lebeas. *Spectrochim. Acta, Part A*, **26**, 1651 (1970)
 11. H.Lumbroso, D.M.Bertin, P.Cagniant. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1720 (1970)
 12. B.Cederlund, R.Lantz, A.-B.Hörnfeldt, O.Thorstad, K.Undheim. *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **31**, 198 (1977)
 13. J.Morel, C.Paulmier, D.Semard, P.Pastour. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3547 (1971)
 14. В.Ю.Введенский, Е.Д.Штефан, Р.Н.Малюшенко, Э.Н.Дерягина. *Химия гетероцикл. соединений*, (в печати) (1996)
 15. V.P.Litvinov, A.F.Vaisburg, V.Yu.Mortikov. *Sulfur Rep.*, **11**, 321 (1992).
 16. С.Гроновитц. *Химия гетероцикл. соединений*, 1445 (1994)
 17. V.Yu.Vvedenskii, S.V.Zinchenko, E.D.Shtefan, M.V.Ulyev, A.R.Zhnikin, T.A.Shkarupa, E.N.Deryagina. *Sulfur Lett.*, **14**, 129 (1992)
 18. В.Ю.Введенский, Е.Д.Штефан, Р.Н.Малюшенко, Э.Н.Дерягина. *Химия гетероцикл. соединений*, 891 (1994)
 19. В.Ю.Введенский, С.В.Зинченко, Т.А.Шкарупа, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **305**, 624 (1989)
 20. G.S.Ponticello, C.N.Habecker, S.L.Varga, S.M.Pitzenberger. *J. Org. Chem.*, **54**, 3223 (1989)
 21. V.Yu.Vvedensky, E.D.Shtefan, M.V.Ulyev, E.N.Deryagina, M.G.Voronkov. *Sulfur Lett.*, **17**, 257 (1994)
 22. В.Ю.Введенский, Т.А.Шкарупа, С.В.Зинченко, А.Р.Жикин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **26**, 2237 (1990)
 23. A.Maquestiau, Y.Van Haverbeke, J.-C.Vanoververt. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **86**, 949 (1977)
 24. C.Guimon, G.Pfister-Guillouzo, M.Begtrup. *Can. J. Chem.*, **61**, 1197 (1983)
 25. E.Bojarska-Olejnik, L.Stefaniak, M.Witanowski, B.T.Hamdi, G.A.Webb. *Magn. Reson. Chem.*, **23**, 166 (1985)
 26. R.S.Balestrero, D.M.Forkey, J.G.Russell. *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 651 (1986)
 27. P.Bouin-Roubaud, J.Kister, M.Rajzmann, L.Bouscasse. *Can. J. Chem.*, **59**, 2883 (1981)
 28. E.Bojarska-Olejnik, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **34**, 295 (1986)
 29. C.Guimon, G.Pfister-Guillouzo. *Tetrahedron*, **30**, 3831 (1974)
 30. M.L.S.Garsia, J.A.S.Smith, P.M.G.Bavin, C.R.Ganellin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1391 (1983)
 31. G.Kjellin, J.Sandström. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2888 (1969)
 32. Z.Fijalek, P.Zuman. *Anal. Lett.*, **23**, 1213 (1990)
 33. M.Ettlinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4699 (1950)
 34. P.Karagiannidis, P.Aslandis, S.Papastefanou. *Polyhedron*, **9**, 981 (1990)
 35. J.Perez-Peña, M.Gonzalez-Davila, M.Suarez-Tangil, J.Hernandez-Brito. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **54**, 2045 (1989)
 36. R.M.Acheson, J.D.Wallis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 415 (1981)
 37. А.с.1121265 СССР; *Бюл. изобрет.*, (40), 65 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 203978 (1985)
 38. J.F.Willems, A.Vandenbergh. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **70**, 745 (1961)
 39. R.Gompper, H.Herlinger. *Chem. Ber.*, **89**, 2816 (1956)
 40. R.Gompper, H.Herlinger. *Chem. Ber.*, **89**, 2825 (1956)
 41. F.Weygand, H.J.Bestmann, F.Steden. *Chem. Ber.*, **91**, 2537 (1958)
 42. G.S.Kapsomenos, P.P.Akrivos. *Can. J. Chem.*, **66**, 2835 (1988)
 43. Ю.Н.Шейнкер, И.Я.Постовский, Н.М.Воронина. *Журн. физ. химии*, **33**, 302 (1959)
 44. M.St.C.Flett. *J. Chem. Soc.*, 347 (1953)
 45. Ю.И.Смушкевич, Ц.М.Бабуева, Н.Н.Суворов. *Химия гетероцикл. соединений*, 91 (1969)

46. W.O.Foye, N.Abood, J.M.Kauffman, Y.-H.Kim, B.R.Patel. *Phosphorus Sulfur*, **8**, 205 (1980)
47. F.Runge, Z.El-Hewehi, E.Taeger. *J. Prakt. Chem.*, **18**, 262 (1962)
48. C.Ainsworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4475 (1956)
49. W.R.Sherman. *J. Org. Chem.*, **26**, 88 (1961)
50. S.Misra, B.L.Dubey, S.C.Bahel. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **24**, 1027 (1994)
51. C.Ainsworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5201 (1958)
52. S.Misra, B.L.Dubey, S.C.Bahel. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **21**, 637 (1991)
53. A.C.Fabretti, G.C.Franchini, G.Peyronel. *Spectrochim. Acta, Part A*, **36**, 517 (1980)
54. P.Umapathy, A.R.Budhkar. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **16**, 1289 (1986)
55. A.R.Katritzky, Z.Wang, R.J.Offerman. *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 139 (1990)
56. N.Petri, O.Glemser. *Chem. Ber.*, **94**, 553 (1961)
57. K.Arvidsson, J.Sandström. *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1179 (1961)
58. J.R.Bartels-Keith, M.T.Burgess, J.M.Stevenson. *J. Org. Chem.*, **42**, 3725 (1977)
59. G.D.Thorn. *Can. J. Chem.*, 1439 (1960)
60. B.Stanovnik, H.Tišler. *Croat. Chem. Acta.*, **37**, 17 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 2967b (1965)
61. M.R.Gajendragad, U.Agarwala. *Aust. J. Chem.*, **28**, 763 (1975)
62. S.A.A.Zaidi, D.K.Varshney. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1804 (1975)
63. S.A.A.Zaidi, D.K.Varshney. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 581 (1977)
64. U.Anthony, B.M.Dahl, H.Eggert, C.Larsen, P.H.Nielsen. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **30**, 71 (1976)
65. S.Pappalardo, F.Bottino, C.Tringali. *J. Org. Chem.*, **52**, 405 (1987)
66. G.Wagner, B.Dietzsch. *J. Prakt. Chem.*, **315**, 915 (1973)
67. H.J.Emeleus, A.Haas, N.Sheppard. *J. Chem. Soc.*, 3168 (1963)
68. G.A.Reynolds, J.A.VanAllan. *J. Org. Chem.*, **24**, 1478 (1959)
69. F.Malbec, R.Milcent, G.Barbier. *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 1689 (1984)
70. В.И.Келарев, Г.А.Швехгеймер, А.Ф.Лушин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1271 (1984)
71. S.Gopinathan, S.A.Pardhy, A.P.Budhkar, C.Gopinathan. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **18**, 823 (1988)
72. А.Д.Синегибская, Е.Г.Ковалев, И.Я.Постовский. *Химия гетероцикл. соединений*, 562 (1973)
73. R.G.Dickinson, N.W.Jacobsen. *Anal. Chem.*, **41**, 1324 (1969)
74. W.Hui, Z.Yulan, H.Youhong, W.Shaozu. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **24**, 1121 (1994)
75. K.Chaturvedi, O.P.Pandey, S.K.Sengupta. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **24**, 1487 (1994)
76. S.Goel, O.P.Pandey, S.K.Sengupta. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 771 (1989)
77. B.S.Garg, P.C.Gupta, S.K.Garg. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **18**, 643 (1988)
78. M.E.Senko, D.H.Templeton. *Acta Crystallogr.*, **11**, 808 (1958)
79. И.Л.Шегал, И.Я.Постовский. *Химия гетероцикл. соединений*, 133 (1965)
80. И.Я.Постовский, В.Л.Ниренбург. *Химия гетероцикл. соединений*, 161 (1965)
81. И.Я.Постовский, И.Л.Шегал. *Химия гетероцикл. соединений*, 443 (1965)
82. И.Л.Шегал, И.Я.Постовский. *Химия гетероцикл. соединений*, 449 (1965)
83. И.Я.Постовский, И.Л.Шегал. *Химия гетероцикл. соединений*, 443 (1966)
84. Р.Г.Дубенко, И.М.Базавова, П.С.Пелькис. *Химия гетероцикл. соединений*, 129 (1971)
85. М.М.Цирика, С.М.Хрипак, И.В.Смоланка. *Химия гетероцикл. соединений*, 1425 (1974)
86. М.М.Цирика, С.М.Хрипак, И.В.Смоланка. *Химия гетероцикл. соединений*, 851 (1974)
87. М.М.Цирика, С.М.Хрипак, И.В.Смоланка. *Химия гетероцикл. соединений*, 844 (1975)
88. Н.М.Ейса. *Sulfur Lett.*, **10**, 239 (1990)
89. А.А.Нассан, Н.К.Мохамед, Ю.Р.Ибрагим, К.У.Садек, А.-Ф.Е.Муррад. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2612 (1993)
90. Е.Г.Ковалев, И.Я.Постовский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1138 (1970)
91. Г.Г.Скворцова, Б.В.Тржцинская, Л.Ф.Тетерина, В.К.Воронов, М.Н.Попова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1561 (1977)
92. Б.В.Тржцинская, Г.Г.Скворцова, Ю.А.Мансуров, П.И.Бучин, М.Г.Видеркер. *Хим.-фармацевт. журн.*, **16**, 1466 (1982)
93. Б.В.Тржцинская, Е.В.Рудакова, А.В.Афонин, Б.З.Перчиков, Ю.А.Мансуров, В.П.Аксенов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1674 (1986)
94. Л.И.Верещагин, Р.Л.Большедворская, Г.А.Павлова, Н.В.Алексеева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1552 (1979)
95. Н.Д.Абрамова, Б.В.Тржцинская, Ю.М.Скворцов, А.Г.Малькина, А.И.Албанов, Г.Г.Скворцова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1051 (1982)
96. E.Lieber, C.N.R.Rao, C.N.Pillai, J.Ramachandran, R.D.Hites. *Can. J. Chem.*, **36**, 801 (1958)
97. E.Lieber, J.Ramachandran, C.N.R.Rao, C.N.Pillai. *Can. J. Chem.*, **37**, 563 (1959)
98. J.C.Kauer, W.A.Sheppard. *J. Org. Chem.*, 3580 (1967)
99. G.L'Abbe, G.Vermeulen, J.Flemal, S.Toppet. *J. Org. Chem.*, **41**, 1875 (1976)
100. G.L'Abbe, S.Toppet, G.Verhelst, C.Martens. *J. Org. Chem.*, **39**, 3770 (1974)
101. M.Narisada, Y.Terui, M.Yamakawa, F.Watanabe, M.Ohtani, M.Miyazaki. *J. Org. Chem.*, **50**, 2794 (1985)
102. E.Bojarska-Olejnik, L.Stefanyak, M.Witanowski, G.A.Webb. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3263 (1986)
103. L.Stefaniak. Private communication
104. И.Я.Постовский, В.Л.Ниренбург. *Журн. общ. химии*, **34**, 2517 (1964)
105. И.Я.Постовский, В.Л.Ниренбург. *Журн. общ. химии*, **34**, 3200 (1964)
106. E.Lippmann, D.Reifegerste. *Z. Chem.*, **15**, 146 (1975)
107. E.Lippmann, D.Reifegerste, E.Kleinpeter. *Z. Chem.*, **13**, 134 (1973)
108. E.Lippmann, D.Reifegerste, E.Kleinpeter. *Z. Chem.*, **14**, 16 (1974)
109. G.Stajer, E.A.Szabo, J.Pintye, F.Klivenyi, P.Sohar. *Chem. Ber.*, **107**, 299 (1974)
110. P.-C.Tromm, H.Heimgartner. *Helv. Chim. Acta*, **73**, 2287 (1990)
111. E.Lieber, C.N.Pillai, J.Ramachandran, R.D.Hites. *J. Org. Chem.*, **22**, 1750 (1957)
112. C.Christophersen, A.Holm. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2015 (1971)
113. E.Lieber, E.Oftedahl, C.N.R.Rao. *J. Org. Chem.*, **28**, 194 (1963)

THE TAUTOMERISM OF HETEROCYCLIC THIOLS. FIVE-MEMBERED HETEROCYCLES

E.D.Shtephan, V.Yu.Vvedenskii

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395-2)46-0031*

The data on the tautomerism of five-membered heterocyclic thiols and its influence upon reactivity of these compounds in chemical reactions are summarised.

Bibliography — 113 references.

Received 23th June 1995