

Д. А. Опарин

## СОЛИ 1,3-ДИГИДРОБЕНЗО[с]ТИЕНИЛИЯ (ТИОФТАЛИЛИЯ)

(ОБЗОР)

Обобщены данные по способам получения, химическим превращениям, изучению строения и реакционной способности тиюфталилиевых ионов.

Ключевые слова: соли тиюфталилия, методы получения, строение, устойчивость, реакционная способность, электрофильные свойства.

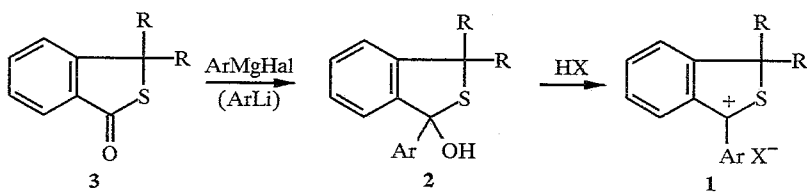
Ионы тиюфталилия (1,3-дигидробензо[с]тиенилия, или бензо[с]тиофения) лишены распространенной цепи сопряжения, но, тем не менее, характеризуются высокой устойчивостью и могут быть выделены в индивидуальном виде в составе разнообразных солей. Для теоретической органической химии такие соли — удобные модели для изучения общих свойств карбениевых ионов и закономерностей протекания ионных реакций. Препаративная ценность солей тиюфталилия состоит в том, что благодаря высокой активности в отношении различных нуклеофильных реагентов они имеют исключительное значение в конструировании разнообразных функционально замещенных производных труднодоступной гетероциклической системы тиюфталана, среди которых возможны соединения с практически ценными свойствами. Некоторые аспекты практического использования таких соединений суммированы в обзоре [1].

Область химии солей тиюфталилия является относительно новой и менее изученной, чем химия их прямых изоэлектронных аналогов — солей фталилия, синтетические возможности которых приведены в обзоре [2]. Только в 1971 г. впервые появилось сообщение [3] о возможном возникновении тиюфталилиевых ионов в качестве промежуточных продуктов в ходе некоторых превращений тиюфталанов, но уже через год такие ионы в виде устойчивых солей были получены в индивидуальном виде [4].

## 1. ПОЛУЧЕНИЕ

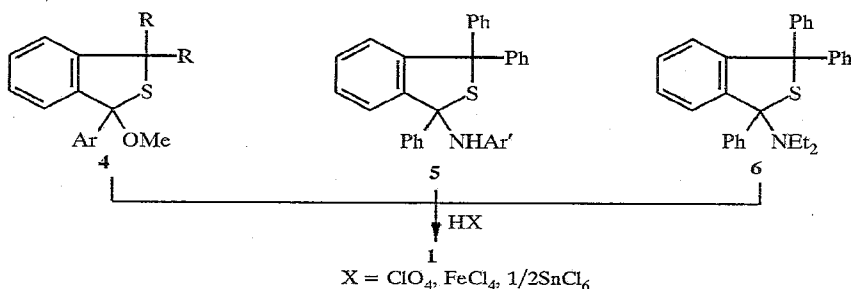
В зависимости от характера заместителя у электрофильного атома углерода основные методы получения солей тиюфталилия сводятся к гетеролитическому расщеплению поляризованной  $\sigma$ -связи, переносу гидрид-иона от нейтральной молекулы на электрофильный акцептор и присоединению электрофила к ненасыщенной функциональной группе.

Универсальным методом синтеза солей 1-арилтиюфталилия 1 является ионизация 1-гидрокситиюфталанов 2 под действием протонных кислот и кислот Льюиса [5—13]. Соединения 2 легко могут быть получены реакцией Гриньяра из соответствующих 3,3-дизамещенных 2-тиюфталидов 3, методы синтеза которых приведены в работах [5, 13—17].

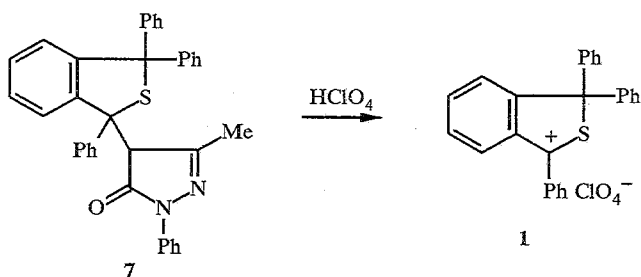


1-3 R = Me, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*m*;  
 1, 2 Ar = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, -*m*, -*o*; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p*, -*m*, -*o*; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OEt-*p*;  
 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*p*, -*m*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-*p*, -*m*; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-*p*, -*m*; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-*p*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NEt<sub>2</sub>-*p*;  
 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-*p*, -*o*.     1 X = ClO<sub>4</sub>, FeCl<sub>4</sub>, 1/2SnCl<sub>6</sub>

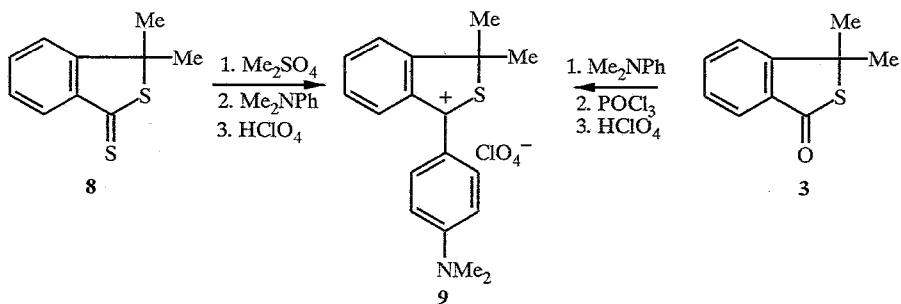
Соли 1-арилтиофталлия 1 с высокими выходами образуются также при ионизации простых эфиров гидрокситиофталанов 4 [13, 18], ариламино- (5) [19] и диалкиламинотиофталанов (6) [13]:



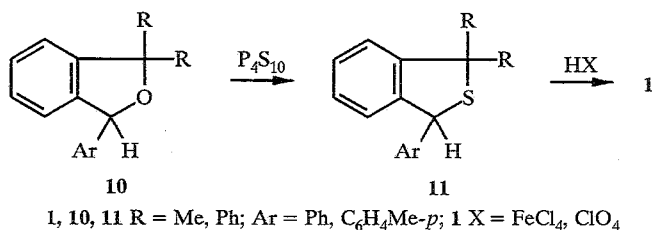
Гетеролитическому расщеплению в кислой среде подвергаются и некоторые производные ряда тиофталана с сильно поляризованной связью C(1)—S, например соединение 7 [13]:



Конденсацией 1,2-дитио-(8) и 2-тио-(3) фталидов с диметиланилином в присутствии HClO<sub>4</sub> получен перхлорат 1-(*p*-диметиламинофенил)-3,3-диметилтиофталлия (9) [9]:

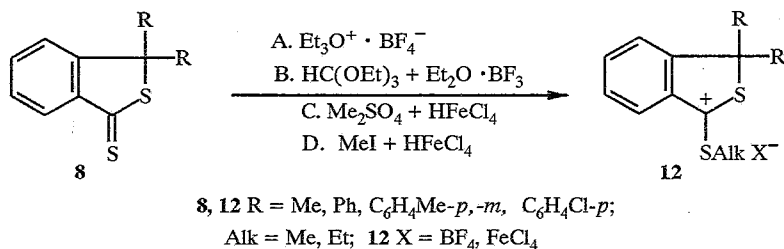


Соли 1-арилтиофталалия 1 синтезированы также на основе соответствующих фталанов 10 через 1-Н-тиофталаны 11 при окислении последних  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{HClO}_4$  [4, 5, 18, 20]:

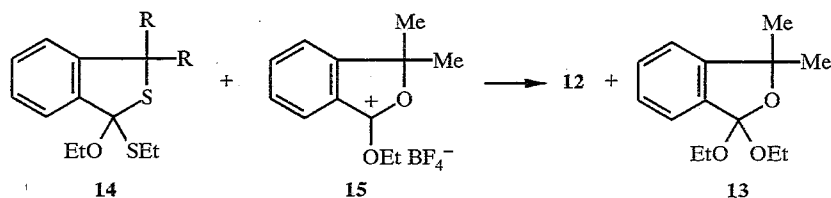


Тетрахлороферраты 1-арилтиофталалия легко обменивают анион  $\text{FeCl}_4^-$  на  $\text{ClO}_4^-$  при кипячении их с 57%  $\text{HClO}_4$  [6—9].

Основным методом синтеза 1-алкилтиозамещенных солей тиофталалия 12 является алкилирование весьма доступных 1,2-дитиофталидов 8 [15, 16, 21] тетрафторборатом триэтилоксония [15, 22, 23], смесью ортомуравьиного эфира и эфирата трехфтористого бора [12, 13, 24], диметилсульфатом [13, 15, 16] либо иодметаном [15]. В двух последних случаях образующиеся соли тиофталалия были выделены в виде тетрачлороферратов при обработке реакционной смеси  $\text{HFeCl}_4$ :

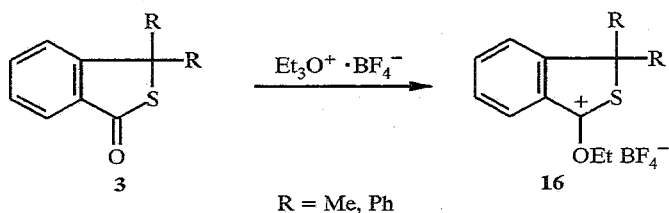


Тетрафторбораты 12 (R = Me, Ph; Alk = Et; X =  $\text{BF}_4$ ) с количественным выходом получены также наряду с эфиром 13 в результате обменной реакции тиоэфиров 14 с фталалиевой солью 15 [25]:



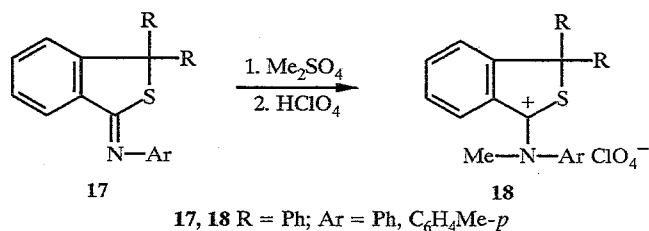
При действии на тетрафторбораты 12 (X =  $\text{BF}_4$ )  $\text{HFeCl}_4$  образуются соответствующие тетрачлороферраты 12 (X =  $\text{FeCl}_4$ ) [15].

Алкилированием тетрафторборатом триэтилоксония 2-тиофталидов 3 получены соли тиофталалия 16 с этокси группой в положении 1 [15]:

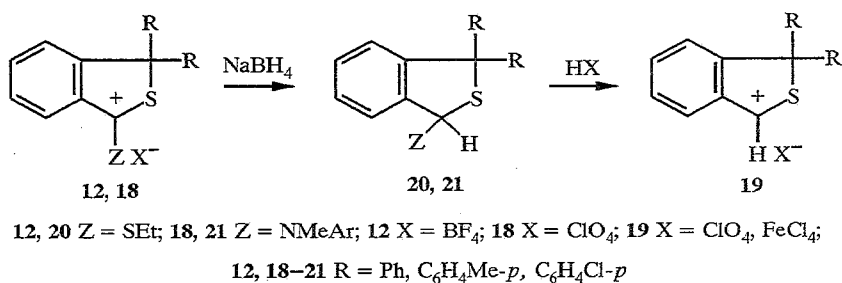


Диметилсульфат и иодистый метил не алкилируют тиолактоны 3 [15].

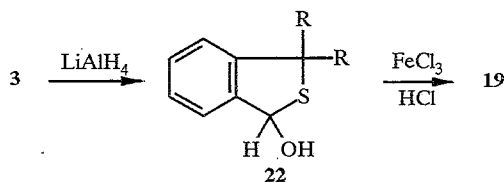
При алкилировании 1-арилиминотиофталанов 17 диметилсульфатом с последующей обработкой реакционной смеси  $\text{HClO}_4$  образуются перхлораты 1-метиларилтиофталиля 18 [26, 27]:



Для получения незамещенных солей тиофталиля 19 предложена следующая схема синтеза, включающая восстановление солей 12, 18, имеющих гетерозаместитель (Z) и гетеролитическое расщепление экзоциклической связи углерод-гетероатом в соответствующих продуктах присоединения гидрид-иона 20, 21 [27—29]:

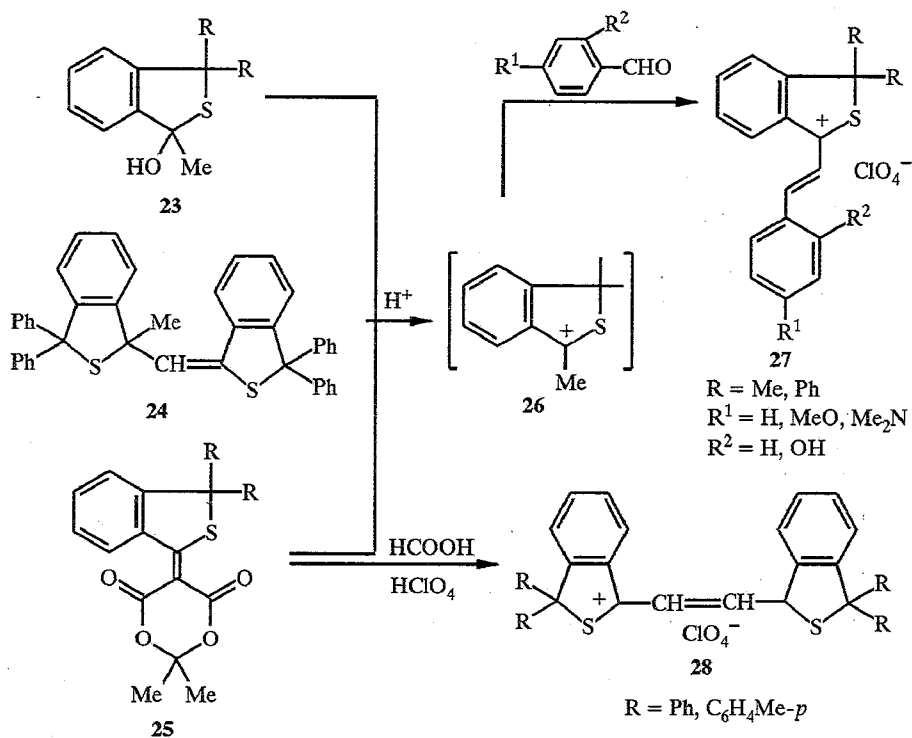


Тетрахлороферрат 19 (R = Me; X =  $\text{FeCl}_4^-$ ) синтезирован также действием  $\text{FeCl}_4^-$  на соединение 22 — продукт восстановления 2-тиофталида 3 (R = Me) [15]:



Однако этот метод имеет ограниченное применение, поскольку восстановление 3,3-диарилзамещенных 2-тиофталидов 3 (R = Ar) не приводит к соответствующим 1-Н-1-гидрокситиофталанам 22 (R = Ar) [15].

Спектрофотометрически доказано, что ионизация 1-метилзамещенных гидрокситиофталанов 23 [10, 18], кислотное расщепление димеров их метиленовых оснований 24 [30], омыление и декарбоксилирование тиофталилиденных производных изопропилмалоната 25 [31, 32] приводят к ионам 1-метилтиофталиля 26, однако в виде какой-либо устойчивой соли они выделены не были. Генерируемые *in situ* ионы 26 легко конденсируются с ароматическим альдегидами с образованием солей 1-стирилтиофталиля 27 [10, 30, 31]. При нагревании производных 25 с конц.  $\text{HCOOH}$  в  $\text{HClO}_4$  образуются симметричные триметинцианины 28 [31, 32]:



К модификации заместителя в положении 1 приводят реакции 1-алкилтиозамещенных 12 и незамещенных 19 солей тиофталлия с соединениями, содержащими активированное бензольное кольцо или активную метильную группу. Эти методы вытекают из химических свойств солей тиофталлия, которые рассмотрены ниже.

## 2. СТРОЕНИЕ

Образование тиофталлиевых ионов при действии кислот на 1-гидрокситиофталаны 2 установлено на основании анализа электронных спектров последних в нейтральных растворителях и кислотах [18]. Переход к кислым средам сопровождается bathochromным смещением абсорбционных максимумов и увеличением их интенсивности. Спектры поглощения гидрокситиофталанов, снятые в кислоте, совпадают со спектрами соответствующих солей тиофталлия 1, элементный анализ которых однозначно указывает на то, что ионизация гидрокситиофталанов протекает одновременно с дегидратацией:  $\text{ROH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, гидрокситиофталаны проявляют свойства карбинольных оснований, а образующиеся под действием кислот катионы носят характер сопряженных карбениевых ионов.

1-Арилтиофталлиевые ионы 1 поглощают в видимой области спектра и характеризуются двумя максимумами абсорбции различной интенсивности. Положение менее интенсивного максимума в области 350–360 нм практически не зависит от характера заместителей у атомов C(1) и C(3) [6, 9], а определяется только природой гетероатома. Так, для кислородных аналогов (ионы фталлия) он находится в области 290–300 нм [33–35], для азотистых аналогов (ионы изоиндолия) — в области 280–295 нм [36–38]. Появление рассматриваемого максимума и его положение в спектрах тиофталлиевых ионов связывают с наличием в катионах карбениево-сульфониевой группировки, сопряженной с аннелированным бензольным кольцом [9, 18].

Положение более интенсивного длинноволнового максимума в спектрах 1-арилтиофталииевых ионов 1 зависит как от природы гетероатома, так и от характера заместителей в гетероцикле, главным образом, в положении 1 (таблица). Замена в гетероцикле атомов азота и кислорода атомом серы вызывает bathochromный сдвиг этой полосы на ~69 и ~22 нм соответственно [9]. Она смещается bathochromно тем сильнее, чем более способен к сопряжению заместитель у атома C(1) [11, 18]. К значительному bathochromному сдвигу (70—92 нм) длинноволнового максимума приводит увеличение цепи сопряжения в положении 1 при введении этилиденного хромофора (ионы 27) [10]. Интенсивность  $\lambda_{\max}$  изменяется симбатно с изменением электронодонорных свойств заместителей в 1-Ag [9, 11]. Такое влияние структурных факторов на длинноволновой максимум абсорбции указывает на то, что его появление и положение в спектрах обусловлены сопряжением 1-арильного заместителя с карбениево-сульфониевой группировкой [9, 18]. Заместители у атома C(3), изолированные от этой группировки  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода, оказывают незначительное влияние на положение длинноволновой полосы.

Длинноволновая полоса поглощения исчезает при замене в ионах тиофталалия 1-арильной группы на гетерозаместитель AlkS, AlkO, AlkAgN (соли 12, 16, 18) [15, 22, 27]. Влияние, оказываемое экзоциклическим гетероатомом в этих солях на положение и интенсивность  $\lambda_{\max}$  имеет такую же направленность, что и влияние гетероатома в цикле.

В спектрах ионов 1-Н-тиофталалия 19 абсорбционный максимум, связанный с осцилляцией заряда в тиофталалиевом фрагменте, находится при 340 нм [27, 29].

Переход от ковалентно построенных соединений ряда тиофталана к ионам проявляется в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  смещением в слабое поле сигналов всех протонсодержащих группировок, что типично для карбениевых ионов [49]. Сдвиг сигналов протонов групп в положении 1 обусловлен сопряжением этих групп с карбениевым центром, а сигналов протонов групп в положении 3 — наличием в катионах электроноакцепторной группировки  $-\text{S}^+$ , уменьшающей электронную плотность на атоме C(3). Величина смещения сигналов протонсодержащих групп для кислородных [9, 33] и азотистых аналогов [50] тиофталалиевых ионов находится в полном соответствии с изменением электроноакцепторных свойств группировок  $-\text{N}^+ < -\text{S}^+ < \text{O}^+$  [51].

Наличие в ионах тиофталалия формального положительного заряда на атомах углерода и серы подтверждают данные квантово-химического расчета [12].

Методом динамического ЯМР  $^1\text{H}$  установлено [18], что в спектрах 1-(диалкиламинофенил)тиофталалииевых ионов 1 ( $\text{Ag} = p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-Et}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ) с понижением температуры утрачивается магнитная эквивалентность протонов в фенильном кольце, связанном непосредственно с электрофильным атомом углерода. Эффект заторможенного вращения характерен для арилметильных катионов [52] и обусловлен увеличением двоевязанности фрагментов  $\text{C}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NAlk}_2$  и  $\text{C}^+\text{C}_6\text{H}_4 - \text{NAlk}_2$  вследствие  $p, \pi$ -сопряжения катионного центра и 1-арильного заместителя.

В сравнении с гидрокситиофталанами 2 в ИК спектрах солей тиофталалия 1 возрастает интенсивность полос в области колебаний ароматических группировок, что указывает на сопряжение аннелированного бензольного кольца с карбениево-сульфониевым фрагментом [6].

Совокупность спектральных данных убедительно доказывает наличие в ионах тиофталалия сопряженной карбениево-сульфониевой группировки, которая возможна только при циклическом строении катионов. Этот вывод подтверждается данными изучения устойчивости ионов тиофталалия, их реакционной способности и химических превращений.

Значения длинноволновых максимумов поглощения и величины  $\rho K_{R+}$   
 для 3,3-R<sub>2</sub>-1-Ar-тиофталлилевых, -фталлилевых и -2-фенилизондолиниевых ионов

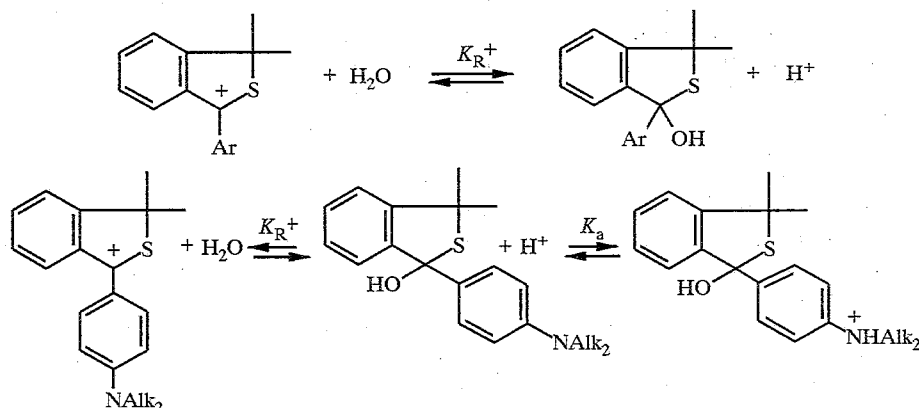
R	Ar	Тиофталлилий			Фталлилий			Изондолиний		
		$\lambda$ , нм	$\rho K_{R+(a)}$	литература	$\lambda$ , нм	$\rho K_{R+(a)}$	литература	$\lambda$ , нм	$\rho K_{R+(a)}$	литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Me	Ph	360	-0.72	[5]	340	-1.77	[39]	292	+10.35	[47]
Me	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	396	+0.22	[6]	362	-0.83	[39]	300	+10.83	[47]
Me	<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	364	-0.41	[6]	342	-1.48	[40]	295	+10.53	[47]
Me	<i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	359	+0.34	[9]	338	-0.31	[33]			
Me	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	439	+1.22	[6]	390	+0.56	[39]	335	+11.30	[47]
Me	<i>m</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	360	-0.74	[9]	338	-2.12	[41]	295	+11.01	[47]
Me	<i>o</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	357	+0.76	[9]	332	-0.98	[33]			
Me	<i>p</i> -EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	441	+1.23	[6]	392	+0.58	[33]			
Me	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	369	-0.61	[9]	350	-1.68	[42]			
Me	<i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	358	-1.60	[9]	332	-2.86	[42]			
Me	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	380	-1.24	[6]	359	-2.18	[43]	300	+9.60	[47]
Me	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	358	-1.63	[9]	333	-2,96	[43]	295	+9.24	[47]
Me	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	382	-1.34	[6]	365	-2.37	[44]			
Me	<i>m</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	357	-1.81	[9]	334	-2.98	[44]			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Me	<i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	523,	+5.42	[9]	464,	+4.94	[9]	450	+12.70	[47]
		554	(+4.58)		492	(+4.50)				
Me	<i>p</i> -Et <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	524,	+5.60	[9]	466,	+5.14	[9]			
		556	(+5.85)		495	(+5.74)				
Ph	Ph	375	-3.15	[5]	347	-3.74	[45]	305	+7.30	[37]
Ph	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	397	-2.18	[11]	376	-2.74	[35]	315	+7.66	[37]
Ph	<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	376	-2.52	[11]	350	-3.21	[35]	305	+6.48	[48]
Ph	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	468	-0.83	[11]	414	-1,06	[35]	365	+8.20	[37]
Ph	<i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	368	-4.33	[11]						
Ph	<i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	532,	+3.07	[11]	476,	+2.98	[46]	475	+9,30	[37]
		567	(+3.05)		509	(+3.17)				
Ph	<i>p</i> -Et <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	533,	+3.39	[11]	478,	+3.33	[46]			
		569	(+4,24)		511	(+4.40)				
<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	376	-2.95	[18]						
<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	533,	+3.30	[18]	474,	+3,15	[18]			
		568	(+3.21)		504	(+3.31)				



### 3. УСТОЙЧИВОСТЬ

Изучение кислотно-основных превращений с участием 1-арилтиофталиевых ионов I показало, что эти превращения не осложняются побочными процессами и носят обратимый характер [5, 9, 18, 20]. В определенном интервале кислотности существует равновесие между карбокатионами, аммониевыми ионами (для соединений с диалкиламинофенильным заместителем) и отвечающими им карбинольными основаниями:



Обратимость реакции гидролиза солей 1-арилтиофталлия позволила использовать константы кислотно-основного равновесия ( $pK_R^+$ ,  $pK_a$ ) в качестве количественной характеристики относительной термодинамической устойчивости катионов.

Как показывает анализ величин  $pK_R^+$  (таблица), тиофталлиевые ионы более стабильны, чем их кислородные аналоги, но менее стабильны, чем азотистые аналоги, что свидетельствует об эффективном участии гетероатома ( $O < S < N$ ) в делокализации положительного заряда на атоме C(1). Стабилизирующий эффект гетероатома определяется характером заместителей в положении 3 и нивелируется с ростом электронодонорных свойств заместителей у карбониевого центра [11].

Помимо гетероатома в стабилизации 1-арилтиофталлиевых ионов принимают участие и заместители в гетероцикле. Наиболее выражено влияние заместителей в положении 1, непосредственно связанных с карбониевым центром, и их действие однозначно: электронодонорные группы повышают, а электроноакцепторные — понижают устойчивость катионов к гидролизу. Влияние *meta*- и *para*-заместителей в 1-Ar на стабильность тиофталлиевых ионов описывается электрофильными  $\sigma^+$ -константами Брауна—Окамото [9, 11]. Стабилизирующее влияние *ortho*-заместителей не связано со стерическим взаимодействием и носит электронный характер [53]. Показано [53, 54], что  $\sigma_p^+$ -константы наиболее полно отражают суммарное электронное влияние любых заместителей в 1-Ar на устойчивость тиофталлиевых ионов.

В меньшей степени проявляется действие заместителей в положении 3. Их влияние носит чисто индукционный характер и передается на карбониевый центр преимущественно через гетероатом [18].

Влияние заместителей в пятичленном цикле на устойчивость 1-арилтиофталлиевых ионов аддитивно [18]:

$$\lg K_R^+ = 3.68\sigma^+_{R(1-Ar)} + 1.75 \sum \sigma^*_{R(C-3)} + 1.68.$$

Основной вклад в стабильность аммониевых ионов, образующихся при протонировании гидрокситиофталанов с диалкиламинофенильным заместителем, вносят алкильные группы при атоме азота [9, 11]. Индукционное влияние заместителей в положении 3 на устойчивость аммониевых ионов в 1,6 раза меньше эффекта, оказываемого этими заместителями на стабильность карбениевых ионов [18].

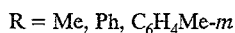
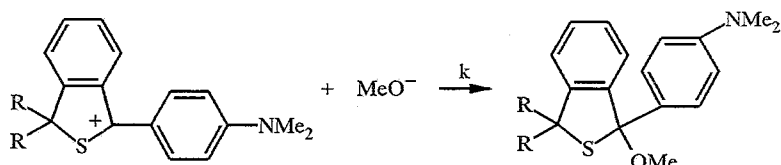
С повышением температуры устойчивость карбениевых ионов в меньшей степени и аммониевых ионов в большей степени понижается. Основной вклад в изменение свободной энергии процесса гидролиза карбокатионов вносит энтропийный фактор, в то время как при гидролизе аммониевых ионов преобладающее значение имеет изменение энтальпии [55].

Количественно оценить стабильность тиофталилиевых ионов 12, 16, 18 с гетерозаместителем AlkS, AlkO, AlkArN у карбениевого центра не удалось из-за необратимости гидролиза этих солей. Однако сравнение условий, в которых протекает указанная реакция, позволило установить [25, 27], что по влиянию на устойчивость катионов гетероатома в боковой цепи располагаются в том же порядке (O < S < N), что и в цикле.

Длительное нагревание в уксусной кислоте 3,3-диалкилзамещенных солей фталилия с объемным заместителем в положении 1 (мезитил) вызывает деструкцию фуранового цикла. Напротив, аналогично построенные соли тиофталилия в этих условиях подобным превращениям не подвергаются, что свидетельствует о большей устойчивости аннелированного серосодержащего цикла в сравнении с кислородсодержащим [56].

#### 4. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

В работе [57] методом остановленной струи изучено влияние структурных факторов и полярности среды на кинетическое поведение тиофталилиевых ионов и их кислородных аналогов в реакциях с метилатом натрия в метаноле и его смесях с ацетонитрилом:



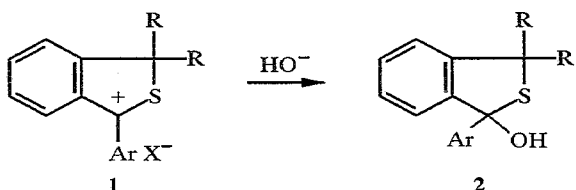
Показано, что реакционная способность катионов указанных гетероциклических систем определяется преимущественно величиной заряда  $\delta^+$  на карбениевом центре, в делокализации которого основной вклад принадлежит структурным фрагментам: с усилением электроноакцепторных свойств заместителей и при замене атома серы на атом кислорода скорость реакции метоксилирования увеличивается. Тиофталилиевые ионы характеризуются высокой степенью делокализации положительного заряда на атоме C(1) и энтальпийным контролем реакционной способности.

С увеличением полярности среды скорость реакции метоксилирования тиофталилиевых ионов уменьшается, что связано с рассредоточением заряда при образовании активированного комплекса и уменьшением способности переходного состояния к электростатической сольватации в сравнении с исходными реагентами. Увеличение полярности среды приводит к ослаблению электростатического взаимодействия заместителей с реакционным центром катионов. Влияние диэлектрической проницаемости на константу скорости описывается уравнением Скэтчарда.

Химические свойства солей тиофталалия определяются, главным образом, их электрофильностью, поэтому для этих солей характерны реакции с разнообразными нуклеофильными реагентами. Нуклеофильная атака не всегда ограничивается образованием продуктов присоединения по атому С(1) катиона. Устойчивость образующихся в результате присоединения соединений к дальнейшим превращениям определяется строением субстрата (преимущественно характером заместителей у электрофильного центра), а также природой нуклеофила и условиями проведения синтеза.

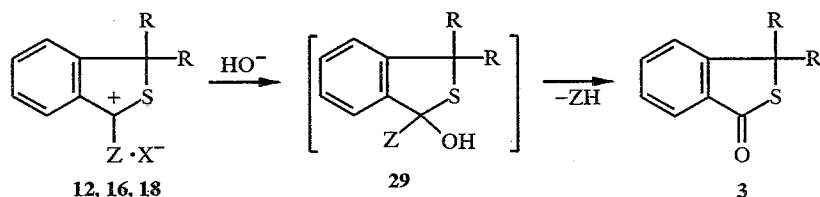
#### 4.1. Взаимодействие с O-нуклеофилами

Гидролиз солей 1-арилтиофталалия **1** приводит к продуктам присоединения гидроксид-иона — 1-гидрокситиофталанам **2** [5—7, 13]. В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может сопровождаться элиминированием серы с образованием кислородных аналогов — 1-гидроксифталанов [7]:



**1, 2** R = Me, Ph; Ar = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, -*m*, -*o*; **1** X = ClO<sub>4</sub>, FeCl<sub>4</sub>, 1/2SnCl<sub>6</sub>

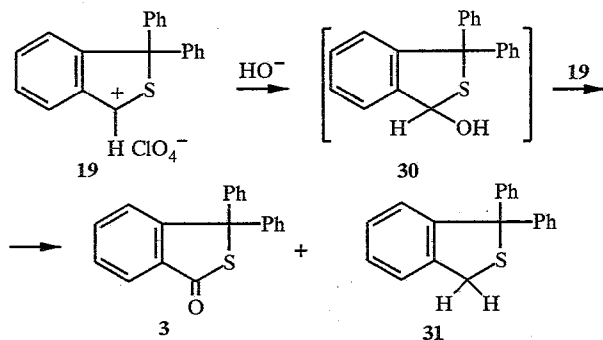
Гидролиз солей с 1-алкилтио- (**12**) [13, 25], 1-алкокси- (**16**) [25] и 1-метилариламино- (**18**) [27] группами протекает необратимо. Вода реагирует с данными солями по α-углеродному атому с образованием нестойких оксисоединений типа **29**, которые стабилизируются отщеплением тиола, спирта или метиланилина, превращаясь в 2-тиофталиды **3**:



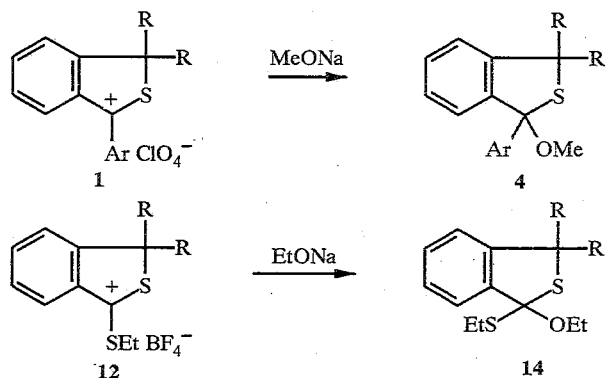
**12** Z = SEt, X = BF<sub>4</sub>; **16** Z = OEt, X = BF<sub>4</sub>; **18** Z = NMeAr, X = ClO<sub>4</sub>;

**3, 12, 16, 18** R = Me, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*m*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-*p*

Иным образом происходит гидролиз незамещенных солей тиофталалия **19**. Реакция протекает через стадию образования псевдооснования **30** с последующим переносом гидрид-иона на катионный центр исходной соли, приводя к смеси 2-тиофталиды **3** и тиофталана **31** [29]:

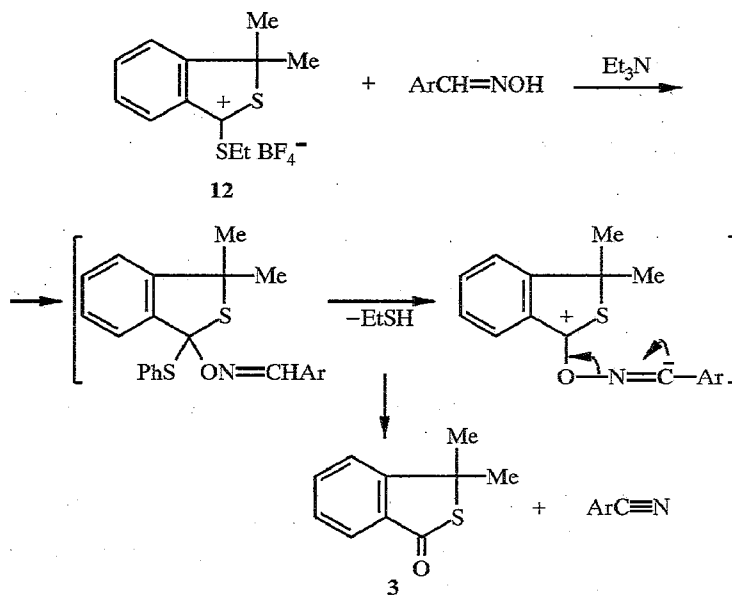


Независимо от характера заместителя у электрофильного центра соли тиофталилия с алкоглятами образуют простые эфиры **4** [7, 13], **14** [25]:



1, 4, 12, 14 R = Me, Ph; Ar = Ph, PhMe-*p*-, *m*-, *o*-,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}o$

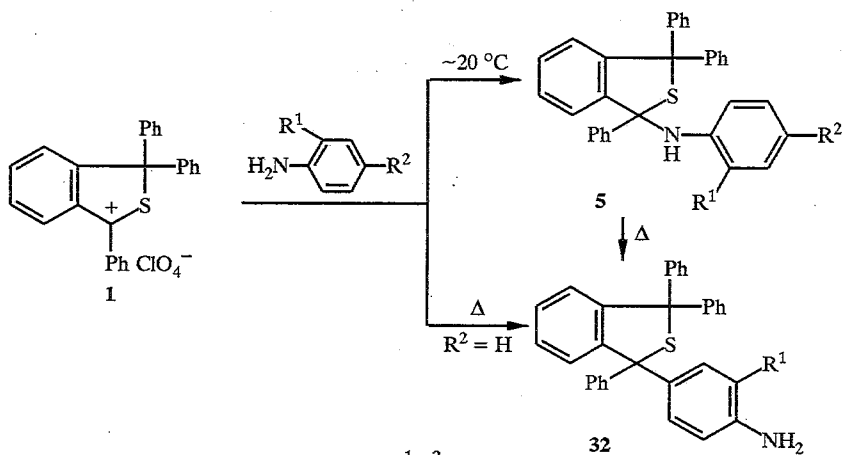
Тетрафтороборат 1-этилтио-3,3-диметилтиофталилия **12** в присутствии триэтиламина вызывает дегидратацию ароматических оксимов [58]:



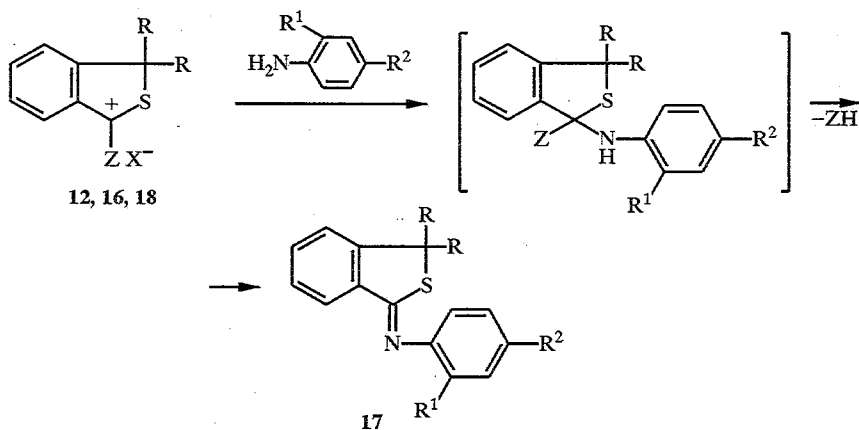
Ar = Ph,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$

#### 4.2. Взаимодействие с N-нуклеофилами

Соли 1-арилтиофталилия **1** образуют с первичными ароматическими аминами при комнатной температуре N-, а при нагревании — C-производные **5** и **32** соответственно [19]:



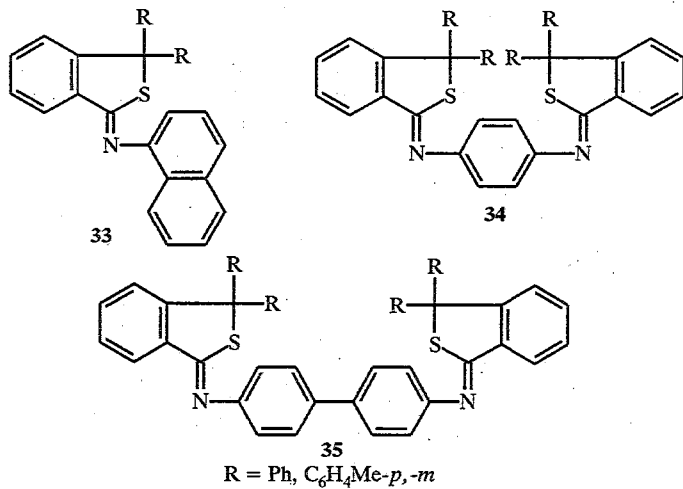
При замене Ag в положении 1 на гетерозаместитель Z конечными продуктами реакций солей тиофталалия 12, 16, 18 с анилином, *p*- и *o*-толуидинами являются 1-арилиминоотиофталаны 17 [23, 26, 27, 59]:



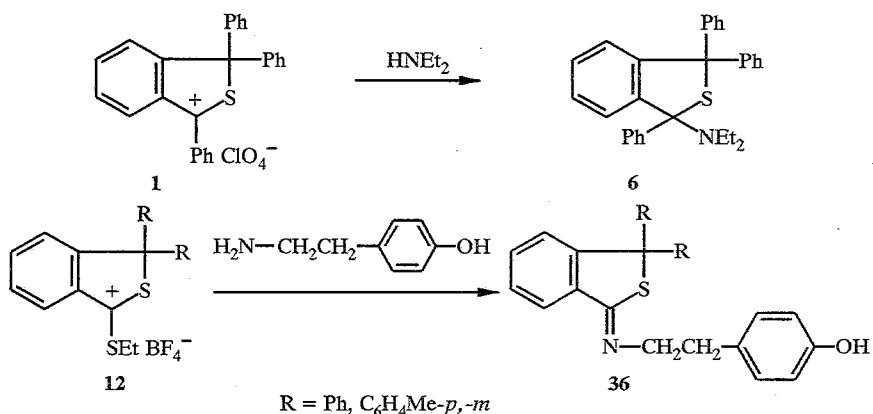
12 Z = SEt, X = BF<sub>4</sub>; 16 Z = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = BF<sub>4</sub>; 18 Z = NMeAr, X = ClO<sub>4</sub>;

12, 16, 18 R = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, -*m*; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, Me

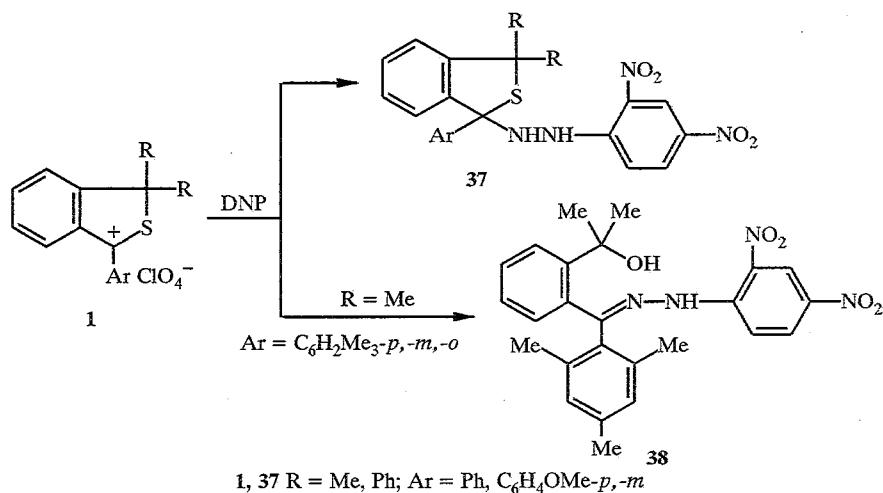
Аналогичным образом протекают реакции солей 12 с  $\alpha$ -нафтиламином, *p*-фенилендиамином и бензидином, приводя к соответствующим иминотиофталанам 33—35 [24]:



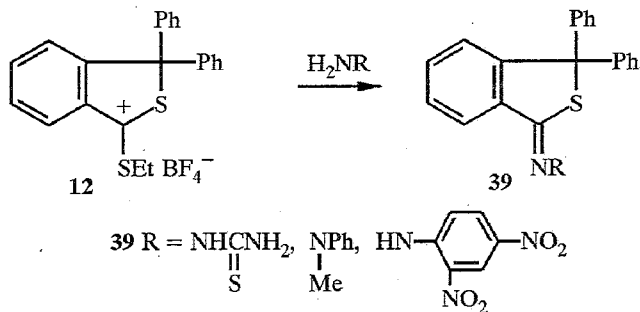
При реакциях солей тиофталилия с алифатическими аминами влияние природы заместителя у электрофильного центра на строение конечных продуктов подобно тому, что имеет место в случае ароматических аминов [13, 24]:



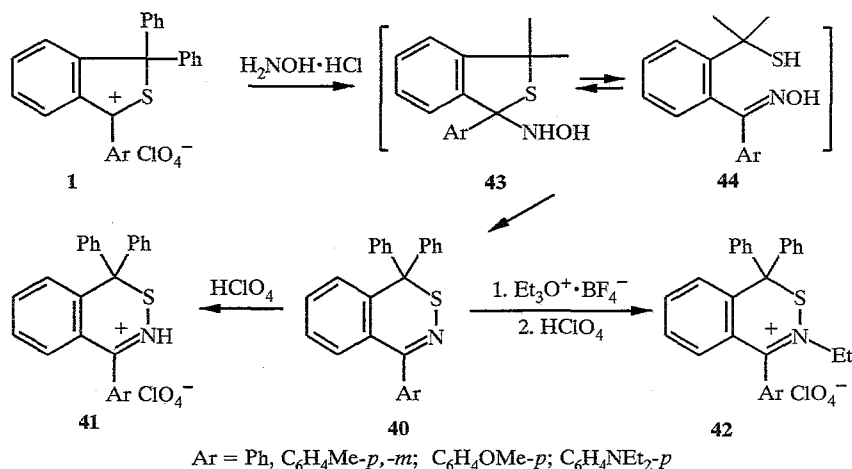
Структура продуктов взаимодействия солей 1-арилтиофталилия 1 с 2,4-динитрофенилгидразином зависит от пространственного строения арильного заместителя [8, 13]. Основное направление реакции — образование гидразинотиофталанов 37, но в случае объемного заместителя (мезитила) происходит раскрытие гетероцикла, замена третичной меркапто-группы на гидроксильную и образование не содержащего серы гидразона 38:



Реакции 1-этилтиозамещенных солей тиофталилия 12 с производными гидразида не останавливаются на стадии образования продуктов присоединения и приводят к гидразинотиофталанам 39 [60]:

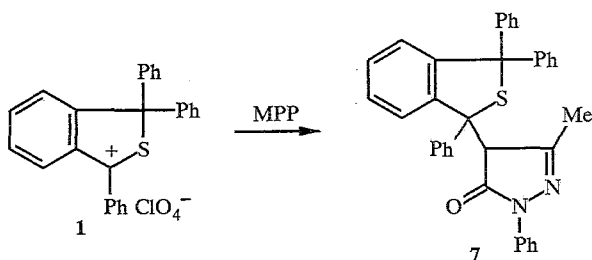


Взаимодействие солей триарилтиофталилия 1 с гидроксиламином протекает с расширением гетероцикла и образованием замещенных 2,3-бензотиазинов 40, которые были выделены в виде неалкилированных 41 и алкилированных 42 солей [61—63]. Образование возможных промежуточных гидроксиминотиофтала 43 и его цепного изомера — меркаптооксима 44 — не обнаружено [18]. 3,3-Диалкилзамещенные соли тиофталилия в подобную реакцию не вступают [63].

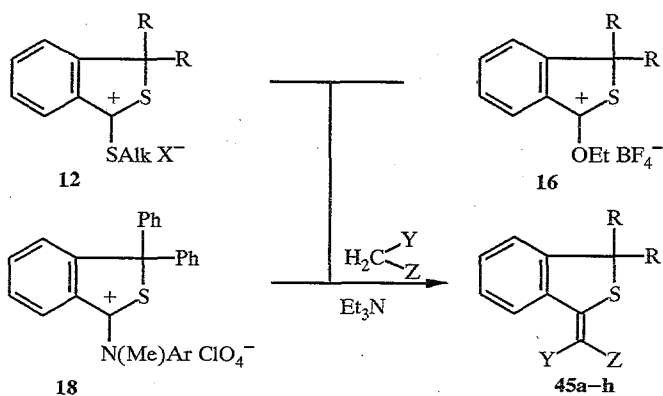


#### 4.3. Взаимодействие с С-нуклеофилами

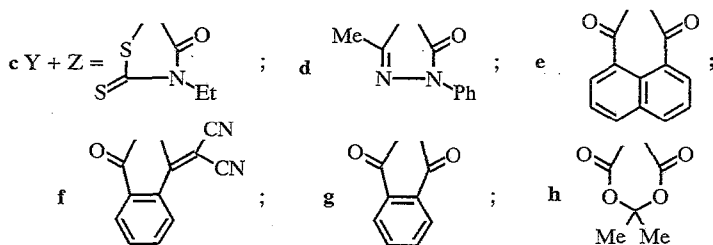
Взаимодействие перхлората 1,3,3-трифенилтиофталилия с метилфенилпиразолоном (МПП) происходит с сохранением гетероцикла и образованием продукта присоединения реагента к электрофильному центру [13]:



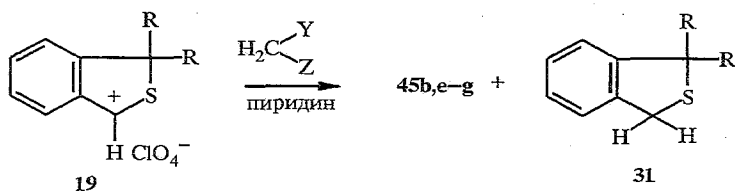
Несмотря на различия в строении и свойствах примененных СН-кислот в реакциях солей тиофталилия 12, 16, 18, содержащих гетерозаместитель, выделить первичные продукты присоединения нуклеофилов не удалось [18, 22, 26, 27, 31, 59, 64, 65]. Во всех случаях происходило отщепление указанного заместителя с образованием производных 45, содержащих тиофталилиденную группировку.



12, 16, 45 R = Me, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-*p*;  
 12 Alk = Me, Et, X = ClO<sub>4</sub>, FeCl<sub>4</sub>; 18 Ar = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*;  
 45 a Y = CN, Z = COOEt; b Y = Z = CN;

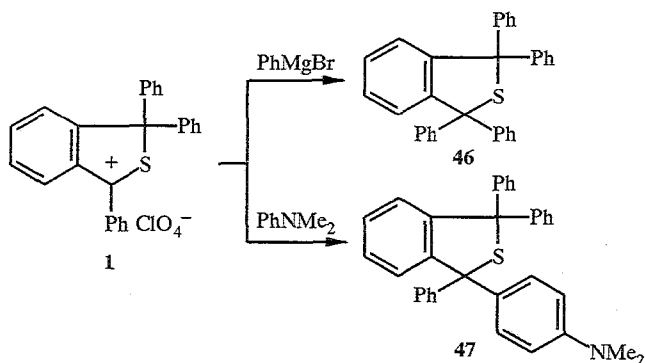


Взаимодействие незамещенных солей тиофталалия 19 с СН-кислотами, подобно гидролизу (раздел 4.1), протекает по механизму классических реакций гидридного переноса для оснований, находящихся в смеси с соответствующими катионами, и приводит к смеси соединений 31 и 45 [29].



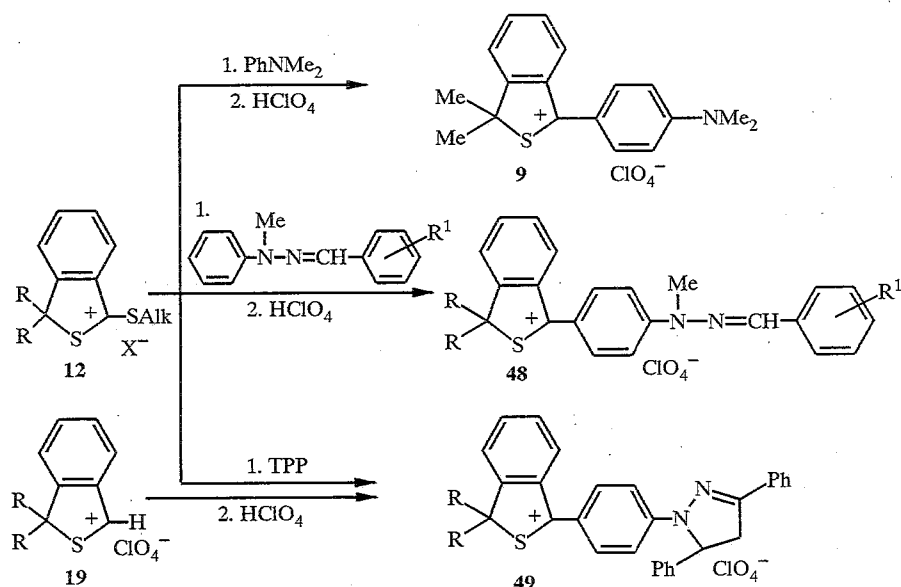
19, 31, 45 R = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*

С реагентами Гриньяра и диметиланилином соли 1-арилтиофталалия 1 образуют устойчивые продукты присоединения углеродных нуклеофилов 46 и 47 [13].





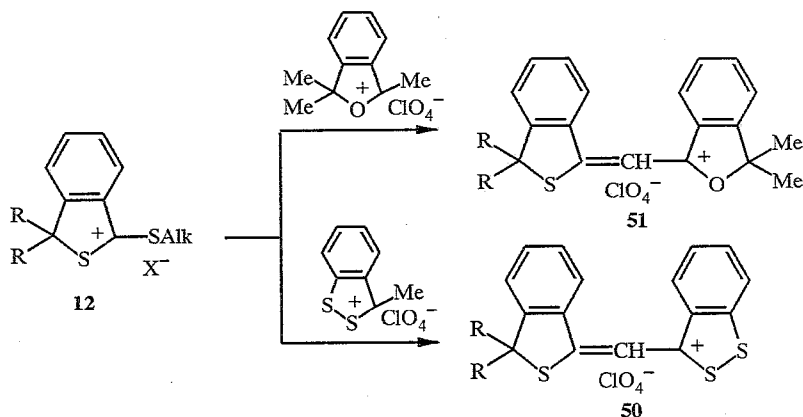
Напротив, при реакциях 1-алкилтиозамещенных солей тиофталалия 12 с активированными ароматическими соединениями (диметиланилин [9], N-метилфенилгидразоны ароматических альдегидов [66], трифенилпирозолин — ТПП [12]) имеет место отщепление тиола и в условиях общего кислотного катализа образуются соли тиофталалия 9, 48, 49 с модифицированным заместителем в положении 1. С образованием соли 49 протекает и реакция незамещенной соли 19 с ТФП [12].



12, 18, 48, 49 R = Me, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*, -*m*; 48 R<sup>1</sup> = H, OMe-*p*, Br-*p*;

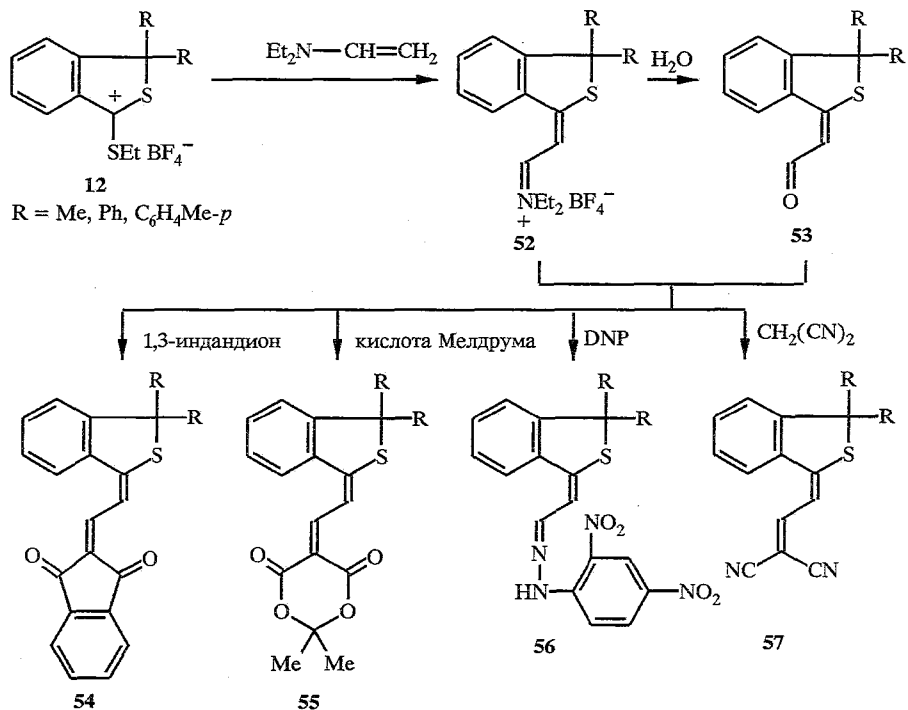
12 Alk = Me, Et; 12 X = BF<sub>4</sub>, MeSO<sub>4</sub>

Соли тиофталалия с 1-алкилтиогруппой 12 легко конденсируются с гетероциклическими солями, имеющими метильную группу у электрофильного атома углерода, что приводит к монометинцианиновым красителям 50 и 51 [67, 68].

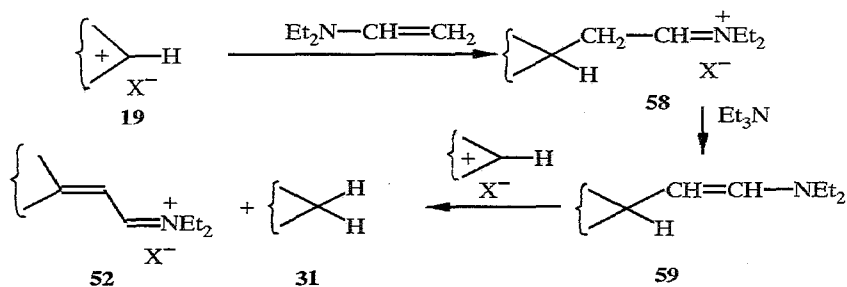


12, 50, 51 R = Me, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*; 12 Alk = Me, Et; X = BF<sub>4</sub>, FeCl<sub>4</sub>

С енамином — диэтиламиноэтенем, генерируемым *in situ* при окислении триэтиламина иодом, соли тиофталалия 12 реагируют по  $\beta$ -углеродному атому с образованием солей иминиевой структуры 52 [29, 64]. Последние характеризуются высокой реакционной способностью в отношении нуклеофильных реагентов, что показано на примере реакций этих солей и образующихся при их гидролизе альдегидов 53 с СН-кислотами и динитрофенилгидразином.

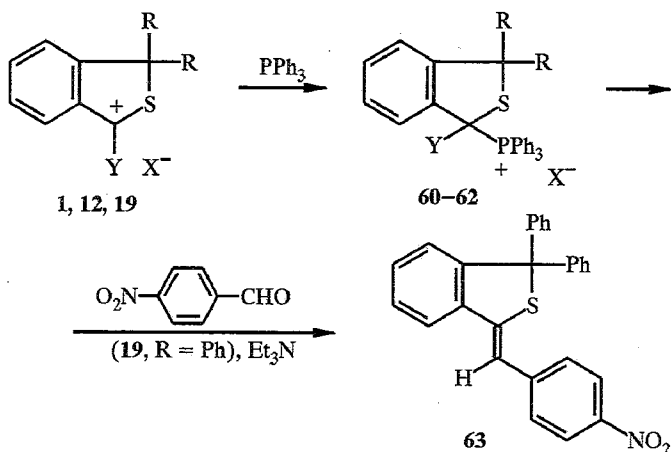


Реакция незамещенной соли тиофталалия 19 ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ) с диэтиламиноэтенем не останавливается на стадии соли 58, а приводит к двум продуктам: иминиевой соли 52 и тиофталану 31 [29]. Это результат того, что образующееся из соли 58 гидрооснование 59 способно восстанавливать исходную соль 19 до тиофталана 31, окисляясь при этом в иминиевую соль 52.



#### 4.4. Взаимодействие с Р-нуклеофилами

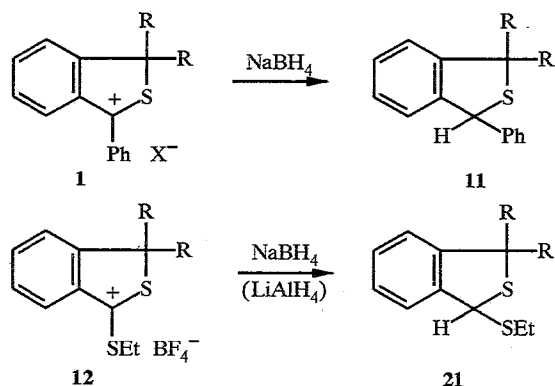
Соли тиофталалия, независимо от характера заместителя у электрофильного центра, образуют с трифенилфосфином устойчивые тиофталилфосфониевые соли 60—62 [13, 18, 29]. Такие незамещенные по С(1) соли 62 легко вступают в реакцию Виттига с ароматическими альдегидами, давая арилидентииофталаны типа 63 [29].



1, 60 Y = Ph, X =  $\text{FeCl}_4^-$ ; 12, 61 Y = SMe, SEt, X =  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ;  
19, 62 Y = H, X =  $\text{ClO}_4^-$

#### 4.5. Действие гидрид-иона

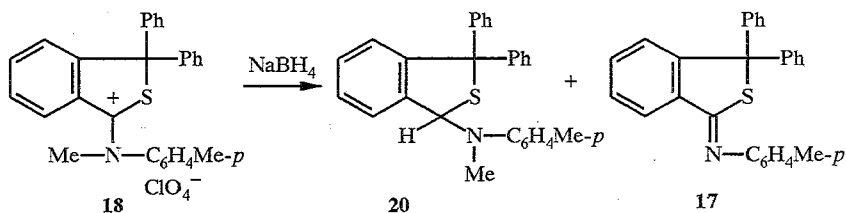
Восстановление ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ) солей 1-Аг- (1) [5, 6, 18] и 1-ЕтS- (12) [25, 29] тиофталалия приводит к соответствующим 1-Н-тиофталанам 11 и 21.



1, 11 R = Me, Ph; X =  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ; 12, 21 R = Ph,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$

Попытка восстановить соли 1 3,3-диметил-1-фенилфталаном и 3,3-диметил-1,2-дифенилизондолином, имеющими гидридно-подвижный атом водорода, не увенчались успехом [6].

Соли 18, имеющие в положении 1 группу N(Alk)Ag, проявляют двойственную реакционную способность: наряду с присоединением гидрид-иона к атому C(1) происходит восстановительное дезалкилирование, в результате чего образуется смесь 1-Н-тиофтала 20 и арилимино-тиофтала 17 [69]:



Суммируя данные по изучению электрофильной активности солей тиофталалия можно выделить три основные направления трансформации первичных продуктов присоединения протонных нуклеофилов к электрофильному центру катиона: отщепление заместителя в положении 1 в случае солей с гетерозаместителем, реакция гидридного переноса для незамещенных солей и рециклизация триарилзамещенных солей тиофталалия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. А. Опарин, Т. И. Зиматкина, С. И. Зиматкин, *Фармакол. и токсикол.*, № 4, 115 (1985).
2. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ХГС*, № 10, 1299 (1986).
3. N. Lassen, T. Ammitzboll, *Acta chem. scand.*, 25, 2879 (1971).
4. И. П. Соловейчик, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 10, 2417 (1974).
5. И. П. Соловейчик, Т. Г. Мелентьева, Д. А. Опарин, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 10, 611 (1974).
6. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 12, 2616 (1976).
7. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 14, 628 (1978).
8. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, В. Я. Комаров, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 14, 2420 (1978).
9. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 15, 1050 (1979).
10. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 18, 2625 (1982).
11. Д. А. Опарин, В. А. Шалыгина, *Реакц. способн. орг. соед.*, 24, 77 (1987).
12. Д. А. Опарин, И. М. Гелла, С. А. Маскевич, В. Н. Вакула, Н. Н. Шульга, *ЖОрХ*, 28, 549 (1992).
13. Д. А. Опарин, А. А. Солодунов, Н. А. Попова, *ЖОрХ*, 31, 419 (1995).
14. I. O'Brochta, A. Lowy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2762 (1959).
15. Д. А. Опарин, А. С. Кузнецова, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.*, № 6, 109 (1990).
16. Д. А. Опарин, А. С. Кузнецова, *ХГС*, № 2, 172 (1991).
17. Д. А. Опарин, Дис. докт. хим. наук, Гродно (1996).
18. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ХГС*, № 7, 917 (1983).
19. Т. Г. Мелентьева, И. П. Соловейчик, Д. А. Опарин, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 8, 1327 (1972).
20. И. П. Соловейчик, Дис. канд. хим. наук, Ленинград, 112 (1975).
21. Д. А. Опарин, В. А. Шалыгина, *ХГС*, № 8, 1140 (1984).
22. Д. А. Опарин, В. И. Кондаков, *ХГС*, № 11, 1484 (1985).
23. Д. А. Опарин, В. А. Шалыгина, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.*, № 5, 116 (1986).
24. Д. А. Опарин, С. Е. Хобец, А. А. Солодунов, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.*, № 2, 66 (1998).
25. И. П. Соловейчик, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 11, 2421 (1975).
26. Д. А. Опарин, XVII Всесоюз. конф. «Синтез и реакционная способность органических соединений серы»: Тез. докл., Тбилиси, 278 (1998).
27. Д. А. Опарин, *ЖОрХ*, 26, 175 (1990).
28. Д. А. Опарин, 18 Конф. по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл., Казань, Ч. 2, 110 (1992).
29. Д. А. Опарин, В. Ю. Ходорковский, *ЖОрХ*, 29, 168 (1993).

30. Д. А. Опарин, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 2, 116 (1993).
31. Д. А. Опарин, *XVII Всесоюз. конф. Химия дикарбонильных соединений: Тез. докл.*, Рига, 154 (1986).
32. Д. А. Опарин, *ЖОрХ*, 22, 884 (1986).
33. Л. А. Павлова, В. С. Сорокина, *ЖОрХ*, 4, 2228 (1968).
34. А. Фабрицы, К. Грабовски, *ЖОрХ*, 13, 2601 (1977).
35. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 17, 2221 (1981).
36. С. В. Яковлев, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 4, 706 (1968).
37. Л. А. Павлова, И. В. Самарцева, *ЖОрХ*, 4, 2235 (1968).
38. И. В. Самарцева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 8, 1964 (1972).
39. Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОХ*, 35, 1730 (1965).
40. A. Fabrycy, H. Glinka, *Zesz. nauk. Politechn. Szczecinskiej. Chemia*, N 88, 37 (1967).
41. H. Glinka, A. Fabrycy, *Zesz. nauk. Politechn. Slaskiej. Chemia*, 35, 39 (1967).
42. H. Glinka, A. Fabrycy, *Roczn. Chem.*, 42, 829 (1968).
43. A. Fabrycy, H. Glinka, *Roczn. Chem.*, 41, 77 (1967).
44. H. Glinka, A. Fabrycy, *Roczn. Chem.*, 44, 93 (1970).
45. Л. А. Павлова, И. В. Самарцева, *ЖОрХ*, 2, 1785 (1966).
46. Д. А. Опарин, И. Б. Заводник, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *Реакц. способн. орг. соед.*, Т. 17, вып. 1, 109 (1980).
47. Н. Д. Виноградова, Дис. канд. хим. наук, Ленинград (1971).
48. И. В. Самарцева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 6, 1309 (1970).
49. G. A. Olah, A. M. White, *Chem. Rev.*, 70, 561 (1970).
50. Н. Д. Виноградова, М. Э. Галанов, И. В. Самарцева, Б. И. Ионин, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 9, 401 (1973).
51. В. А. Измаильский, Г. Е. Иванов, Ю. Л. Давыдовская, *ЖОХ*, 43, 2503 (1973).
52. J. W. Rakshis, S. V. McKinley, H. H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 6522 (1971).
53. Д. А. Опарин, *Реакц. способн. орг. соед.*, Т. 21, вып. 2, 211 (1984).
54. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *Реакц. способн. орг. соед.*, Т. 18, вып. 2, 301 (1981).
55. Д. А. Опарин, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 1, 58 (1984).
56. Д. А. Опарин, В. И. Кондаков, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 3, 119 (1991).
57. Д. А. Опарин, *ЖОрХ*, 34, 1240 (1998).
58. Д. А. Опарин, В. А. Шальгина, *ЖОрХ*, 22, 886 (1986).
59. Д. А. Опарин, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 3, 116 (1996).
60. Д. А. Опарин, А. А. Солодунов, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 4, 109 (1993).
61. Д. А. Опарин, Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, *ЖОрХ*, 19, 1986 (1983).
62. Д. А. Опарин, В. А. Шальгина, *IV Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. Тез. докл.*, Новосибирск, 203 (1987).
63. Д. А. Опарин, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 4, 110 (1989).
64. Д. А. Опарин, В. Ю. Ходорковский, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 2, 73 (1992).
65. Д. А. Опарин, Ф. Р. Опарица, *Международн. конф. «Современные проблемы лазерной физики и спектроскопии»: Тез. докл.*, Гродно, 150 (1993).
66. Д. А. Опарин, А. А. Солодунов, *Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук*, № 1, 62 (1995).
67. Д. А. Опарин, *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, № 5, 113 (1988).
68. Д. А. Опарин, Ж. В. Мотылевич, *Хим.-фарм. журн.*, 28, № 4, 20 (1994).
69. Д. А. Опарин, *Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук*, № 2, 115 (1995).

Гродненский государственный университет  
им. Янки Купалы, Гродно 230023, Беларусь

Поступило в редакцию 16.03.99

Институт биохимии НАН Беларуси,  
Гродно 230009