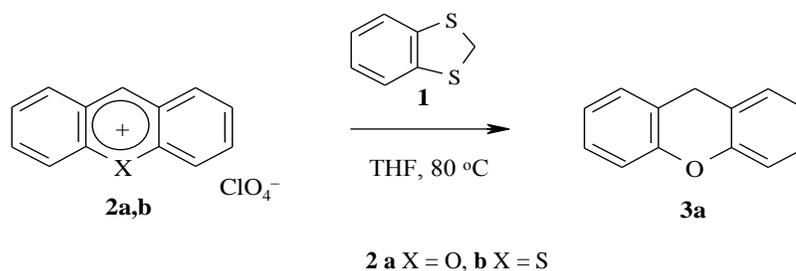


ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИТИОЛОВ И ИХ ИОНОВ

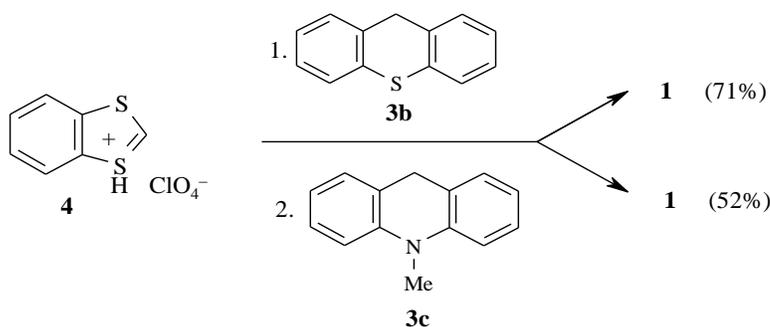
Ключевые слова: 4-арил-1,3-дителилы, 1,3-бензодитиол, дибензотиопиран, ионы 1,3-бензодитиолия и 4-арил-1,3-дителиолия, катион дибензопирилия, 10-метил-9,10-ди- гидроакридин.

Реакции переноса водорода от группы С–Н органического соединения к электрофильному субстрату интересны как модели ферментативных процессов [1]. 1,3-Дителилы являются гетероаналогами 10-метил-9,10-дигидроакридина – модели NADH. Несмотря на то, что известно много примеров реакций перемещения гидрид-иона от доноров гетеро- циклического ряда к органическим катионам [2] или протонированным имидам [3, 4], к настоящему времени описана только одна реакция окисления 1,3-бензодитиола ионом тритилия [5].

Мы показали, что 1,3-бензодитиол **1** способен восстанавливать перхлорат дибензопирилия **2a** (но не ион дибензотиопирилия **2b**) с выходом дибензопирана **3a** 60%.

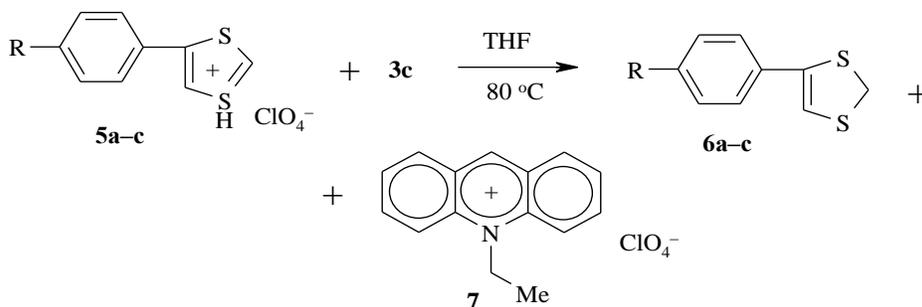


Напротив, дибензотиопиран **3b** восстанавливает катион 1,3-бензо- дитиолия (**4**) до 1,3- бензодитиола **1**, это позволяет сделать вывод, что соединение **1** более сильный донор гидрид-иона по сравнению с дибензо- пираном **3a**, но более слабый, чем дибензотиопиран **3b**.



10-Метил-9,10-дигидроакридин (**3c**) ведет себя аналогично соединению **3b**. На основании полученных данных можно определить положение 1,3-бензо- дитиола **1** в известном ряду гидридной подвижности [6]: **3c**>**3b**>**1**>**3a**. Взаимодействие перхлората **4** с веществами **3b** и **3c** протекает при 80 °С в течение 1 ч. При использовании в качестве растворителя ацетонитрила или уксусной кислоты в реакции соединений **4** и **3b** по спектру ЯМР ¹H были идентифицированы только следы 1,3-бензодитиола **1**.

Согласно известным данным [7] взаимодействие иона 4-фенил-1,3-дителиолия с 1,3,5-циклогептатриеном сопровождается образованием смеси перхлоратов 4-фенил-1,3-дителиолия и тропилия. Мы впервые показали, что перхлораты 4-арил-1,3-дителиолия **5a–c** восстанавливаются соединением **3c**, соответственно, до 4-арил-1,3-дителиолов **6a–c** с выходом 58, 62 и 58%. Перхлорат 10-метил-9,10-дигидроакридина **7** образуется с выходом, приближающимся к количественному.



5,6 a R = H, b R = Br, c R = Cl

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Mercury 300 (300 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры получены на приборе HP 6890/MSD 5973.

4-Фенил-1,3-дителиол (6a). Т. пл. 45–46 °С (т. пл. 45–48 °С [8]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.47 (2H, с, CH_2); 6.26 (1H, с, CH, Het); 7.23–7.41 (5H, м, C_6H_5).

4-(4-Бромфенил)-1,3-дителиол (6b). Т. пл. 95–96 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.50 (2H, с, CH_2); 6.29 (1H, с, CH, Het); 7.20 (2H, д, $J = 8.4$, Ar); 7.37 (2H, д, $J = 8.4$, Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 259 $[\text{M}]^+$ (100), 258 $[\text{M}-1]^+$ (97), 212 (18), 179 (3), 89 (52), 76 (5).

4-(4-Хлорфенил)-1,3-дителиол (6c). Т. пл. 69–71 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.50 (2H, с, CH_2); 6.27 (1H, с, CH, Het); 7.22 (2H, д, $J = 8.7$, Ar); 7.27 (2H, д, $J = 8.7$, Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214 $[\text{M}]^+$ (100), 213 $[\text{M}-1]^+$ (97), 179 (10), 168 (34), 89 (32), 76 (23).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Agarwal, S. Webb, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4803 (2000).
2. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, М. И. Калинин, Н. М. Лойм, *Ионное гидрирование*, Химия, Москва, 1979.
3. Л. П. Юнникова, *ЖОХ*, **31**, 76 (1995).
4. Л. П. Юнникова, *ХГС*, 1003 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 877 (1995)].
5. J. Nakauma, K. Fujiwara, M. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3567 (1976).
6. В. А. Измаильский, Г. Е. Иванов, Ю. А. Давыдовская, *ЖОХ*, **43**, 2505 (1973).
7. K. Hirai, *Tetrahedron*, **27**, 4003 (1971).
8. A. Takamizawa, K. Hirai, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1931 (1969).

Л. П. Юнникова, Т. В. Махова

ФГОУ ВПО "Пермская государственная
сельскохозяйственная академия
им. академика Д. Н. Прянишникова",
Пермь 614000, Россия
e-mail: pssa@pstu.as.ru

Поступило 14.07.2006