

УДК 547.741 + 546.265.1.

Пирролкарбодитиоаты: синтез и реакции

Л. Н. Собенина, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов

ЛЮБОВЬ НИКОЛАЕВНА СОБЕНИНА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неперелых гетероатомных соединений Иркутского института химии СО РАН. Область научных интересов: химия гетероциклических соединений.

АЛЬБИНА ИВАНОВНА МИХАЛЕВА — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории неперелых гетероатомных соединений Иркутского института химии СО РАН. Область научных интересов: синтез и реакционная способность неперелых гетероатомных соединений.

БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ ТРОФИМОВ — академик РАН, доктор химических наук, директор Иркутского института химии СО РАН. Область научных интересов: химия ацетиленов, суперосновные системы, синтез и реакционная способность неперелых гетероатомных соединений.

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, факс (359-2)41-93-46, E-mail sobenina@irioc.irk.ru

Первый представитель дитиокарбонных кислот (PhCSSH) был синтезирован более 100 лет назад, в 1866 г. [1]. Однако долгое время соединениям этого класса не уделяли должного внимания, и только после 1960 г. химия дитиоэфиров начала интенсивно развиваться. Это было обусловлено, в частности, тем, что среди дитиокислот и их производных были найдены соединения, обладающие достаточно широким спектром биологического действия — инсектициды, акарициды, нематоциды, фунгициды и т.д. [2—7]. Оказалось, что производные дитиокарбонных кислот обладают и другими практически полезными свойствами. Они могут применяться как ускорители вулканизации каучуков [8], флотореагенты [9], присадки к смазочным маслам [10, 11], радиопротекторы [12] и аналитические реагенты [13]. Кроме того, разработка эффективных способов получения реакционноспособных карбодитиоатов открывают широкие возможности для синтеза новых гетероциклических систем [14].

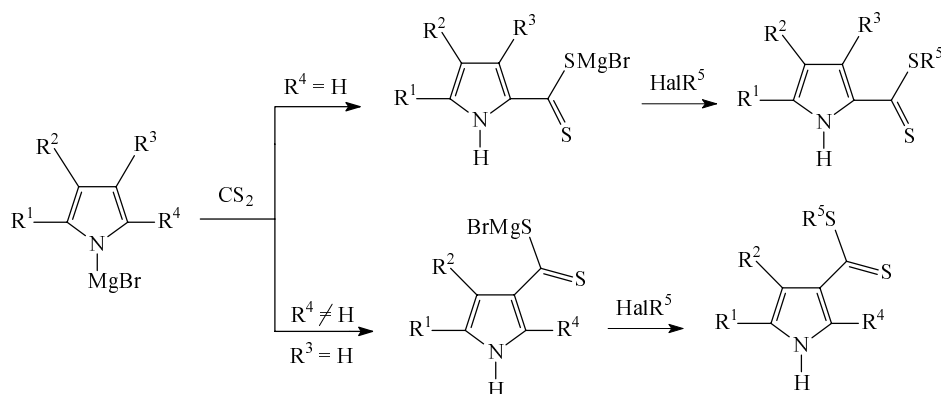
В связи с большой практической ценностью эфиров дитиокислот, их свойства и способы получения достаточно подробно рассмотрены в целом ряде книг, монографий, обзоров [15—26]. Однако гетероциклические карбодитиоаты занимают в них незначительное место. Настоящий обзор посвящен рассмотрению

особенностей синтеза и химических превращений карбодитиоатов азотсодержащих гетероциклов на примере пирролкарбодитиоатов.

Синтез пирролкарбодитиоатов из металлизированных пирролов, сероуглерода и его производных

Классический метод получения пиррол-2- и -3-карбодитиоатов основан на реакции пиррольных реактивов Гриньяра с сероуглеродом, предложенной для этой цели еще в начале XX века [27]. Исходными соединениями в реакции, помимо пирролов и сероуглерода, служат соответствующие алкилгалогениды, которые реагируют с металлическим магнием (в диэтиловом эфире [27—31] или тетрагидрофуране [32]) при 0 °С. В свободном виде дитиокарбонные кислоты выделяют обработкой реакционной смеси соляной или уксусной кислотами. Однако чаще всего их превращают в эфиры при взаимодействии с алкилгалогенидами [28—31], диметилсульфатом [32] или хлоруксусной кислотой [30] (схема 1). Выходы пиррол-2- и 3-карбодитиоатов, синтезированных по этому методу, как правило, невысоки и составляют 16—24%.

Разновидность метода — получение пиррол-2-карбодитиоатов из пирролмагнийбромида и диэтилтри- и этил(S-этил)дитиокарбонатов [33]. В первом случае реакция протекает селективно с образованием



R¹ = H, Me; R² = H, CO₂Et; R³ = H, Me; R⁴ = H, CO₂Et; R⁵ = Me, Et, CH₂COOH; Hal = Cl, I

Схема 1

этилпиррол-2-карбодитиоата (эфир, 36 °С, 20 мин), выход 43% (схема 2).

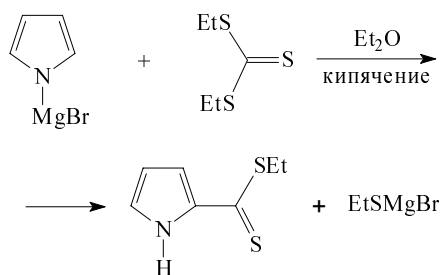


Схема 2

В аналогичных условиях этил(S-этил)дитиокарбонат дает смесь S-этил- (1) и O-этилпиррол-2-карбодитиоата (2), которую разделяли перегонкой и фракционной кристаллизацией, выход соединений 1 и 2 24 и 15% соответственно (схема 3).

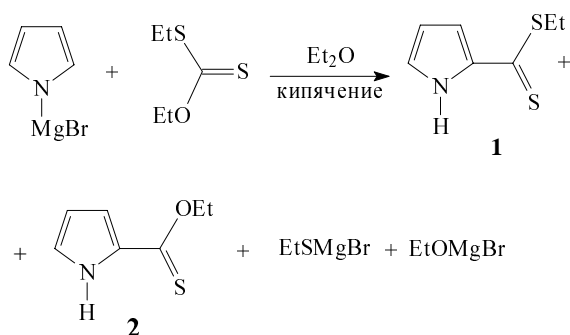


Схема 3

1-Метилпиррол-2-литий 3, полученный металлизацией 1-метилпиррола (бутиллитий, N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин, гексан—ТГФ), реагирует с сероуглеродом в присутствии бромида меди, образуя в результате алкилирования интермедиата пиррол-2-карбодитиоат 4 с выходом 72% (схема 4). Это единственный метод [34], которым можно получить N-замещенный пиррол-2-карбодитиоат.

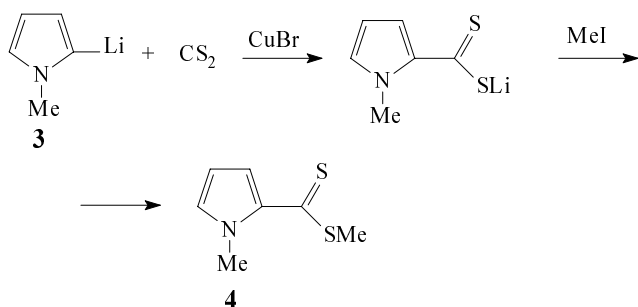


Схема 4

Синтез пирролкарбодитиоатов из пирролов и сероуглерода в суперосновных средах

Наиболее распространенный метод синтеза пирролкарбодитиоатов — взаимодействие депротонированных пирролов с сероуглеродом. В зависимости от условий реакции образуются как N-, так и C-аддукты.

Ранее считали, что присоединение пиррольных анионов к сероуглероду приводит главным образом к пиррол-1-карбодитиоатам [23]. Например, в присутствии сверхоснования (NaH/ДМСО) [35] пиррол образует с сероуглеродом пиррол-1-карбодитиоат с высоким выходом.

Из пирролятов калия 5, синтезированных из пирролов, металлического калия и сероуглерода в толуоле [29] или ТГФ (–78 °С) [36], получены калиевые соли пиррол-1-карбодитиоатов 6, легко образующие после алкилирования соответствующие эфиры 7 (схема 5). Использовали следующие условия алкилирования: иодистый этил, абсолютный этанол, 75 °С, 7 ч, [29]; фенилдиазоний хлорид, этанол, 0 °С, [29]; хлористый бензил [37, 38].

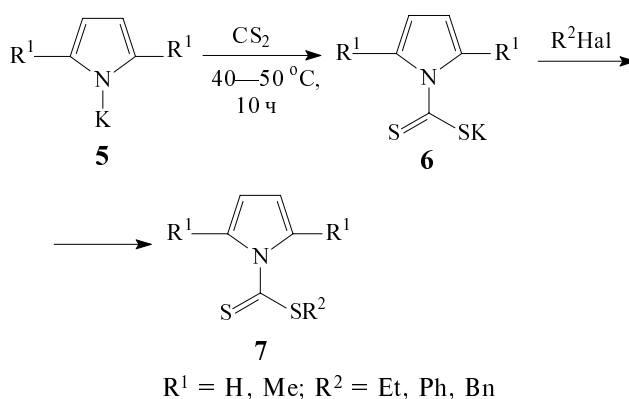


Схема 5

По данным работы [32] 2,4-диметилпиррол 8a реагирует с сероуглеродом в присутствии 10%-го водного NaOH (комнатная температура, 72 ч), образуя после подкисления пиррол-2-карбодитиовую кислоту 9a с выходом 80% (схема 6).

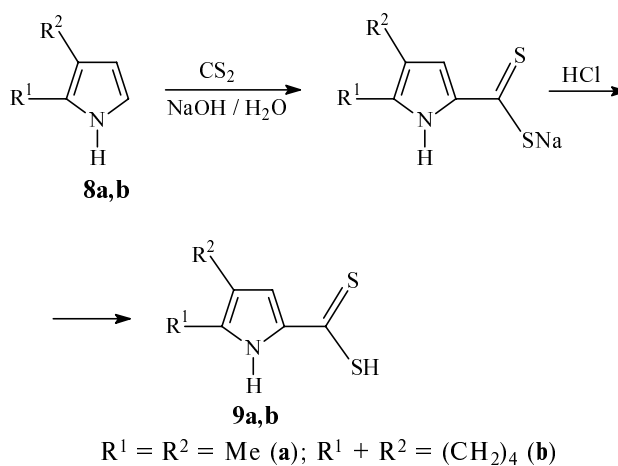


Схема 6

Однако эта работа не получила продолжения. В аналогичных условиях из 4,5,6,7-тетрагидроиндола (8b) и сероуглерода соответствующая кислота 9b была синтезирована в виде следов (2%) (схема 6) [39].

Систематические исследования реакции пирролов с сероуглеродом в суперосновной системе KOH—ДМСО [39–48] показали, что пиррольные анионы,

генерируемые в этой системе, взаимодействуют с CS₂ (20–25 °С, 2 ч) исключительно или в основном по положению 2, давая пиррол-2-карбодитиоат-анионы, которые после алкилирования алкилгалогенидами (20–25 °С, 2 ч) образуют соответствующие эфиры пиррол-2-карбодитиовых кислот **10** с выходами 46–75% (схема 7) [39–48]. Единственным исключением оказался незамещенный пиррол, который, как и в упомянутых выше работах [23, 29, 35, 36], образует только пиррол-1-карбодитиоат [43].

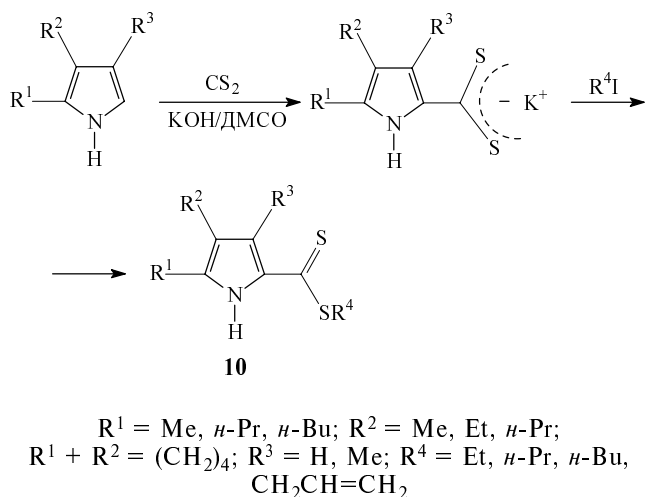


Схема 7

Эффект заместителей. Заместители в пиррольном кольце заметно влияют на соотношение пиррол-1- и -2-карбодитиоатов. При введении всего лишь одной метильной группы в α-положение пиррола, пиррол-2-карбодитиоат становится единственным продуктом реакции (выход 46%), а N-изомер не удается обнаружить в реакционной смеси [47]. Любые другие комбинации алкильных заместителей в пиррольном кольце приводят к селективному образованию пиррол-2-карбодитиоатов с выходом до 71% [39–46].

Региоселективность реакции нарушается при введении арильного заместителя в α-положение пиррола: наряду с основными продуктами — пиррол-2-карбодитиоатами **10** (выход 44–59%), с выходом 24–33% образуются также N-изомеры **11** (схема 8) [39, 42, 43].

Вопреки данным работ [23, 29] установлено, что при наличии заместителей в обоих α-положениях пиррола образуются исключительно этилпиррол-3-карбодитиоаты **12** с выходами 36–61% (схема 9) [47, 48]. При использовании спектроскопии ЯМР пиррол-1-карбодитиоаты среди продуктов реакции обнаружены не были.

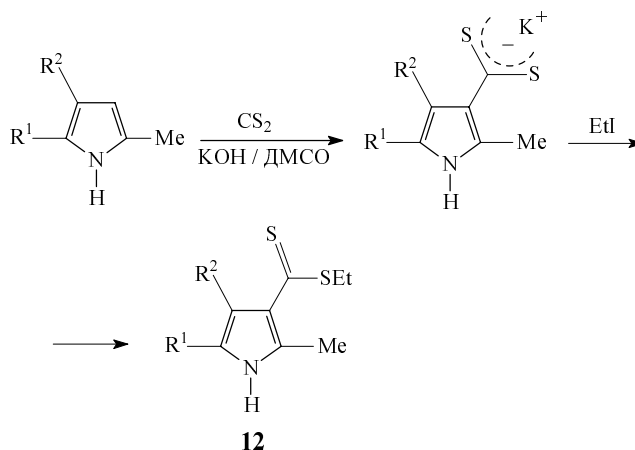


Схема 9

В случае 2-арил(гетарил)-5-метилпирролов из двух возможных изомеров — пиррол-3- (**13**) и пиррол-4-карбодитиоатов (**14**) образуются только последние (выходы 44–61%), т.е. изомеры, имеющие дитиоатную функцию рядом с метильной группой (схема 10) [47, 48]. Вероятной причиной такой региоспецифичности является стерическое экранирование положения 3 пиррольного кольца *орто*-водородным атомом ароматического или гетероароматического заместителя.

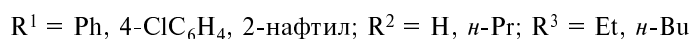
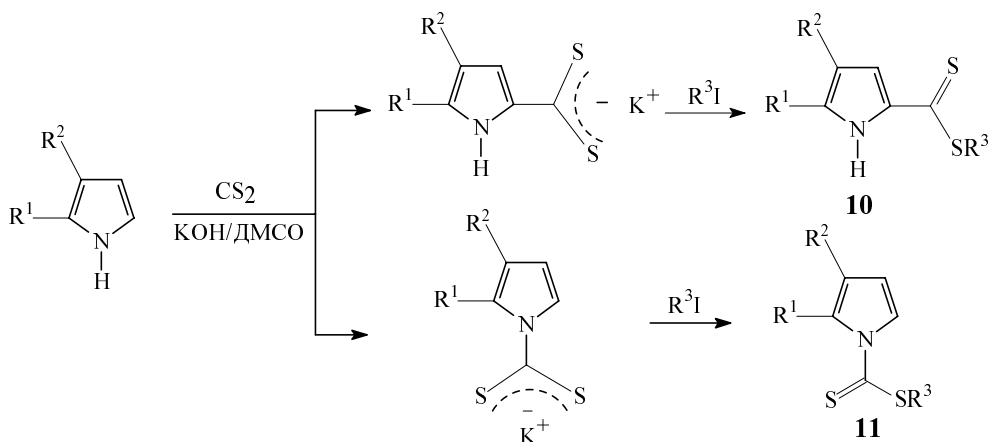


Схема 8

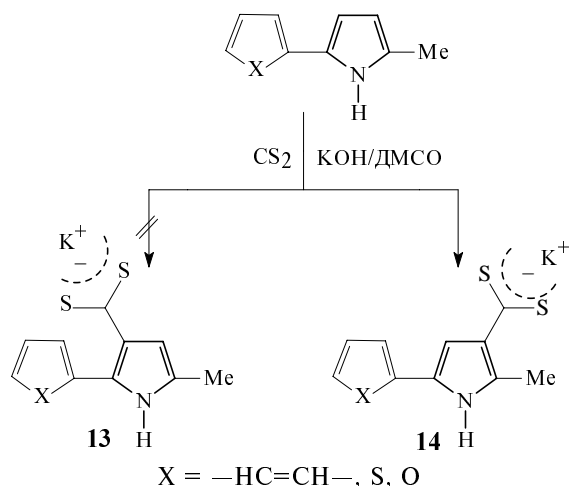


Схема 10

Квантово-химическая оценка регионарности синтеза пирролкарбодитиоатов. Регионарность присоединения мультидентатных пиррольных анионов к сероуглероду проанализирована с помощью квантовохимических расчетов методом MP2/6-31+G** с учетом поляризационных и диффузных функций [49—53]. Расчеты показывают, что самый большой отрицательный заряд ($\approx 0,4$) находится в пиррольных анионах на атоме азота и его значение практически не зависит от замещения метильными группами в кольце [49, 50, 53]. Следовательно, если имеет место зарядовый контроль, пиррольный анион во всех случаях должен атаковать CS_2 атомом азота, давая преимущественно 1-N-изомеры.

Между тем заряды на углеродных атомах в пиррольном кольце существенно изменяются при введении заместителей. Метильная группа в α -положении пиррола значительно увеличивает отрицательный заряд у атома углерода в положении 4, и он становится сравнимым с зарядом на атоме азота. Поэтому при зарядовом контроле реакции, атака сероуглерода атомом углерода в β -положении 2-метилпиррольного аниона достаточно вероятна.

В 2,3-диметилпиррольном анионе заряды на всех углеродных атомах существенно изменяются, и атом углерода в положении 4 становится еще более отрицательным, чем атом азота. Однако в действительности значительной разницы в поведении этих двух замещенных пирролов не наблюдается (выходы соответствующих пиррол-2-карбодитиоатов равны 46 и 51% [47]). Несмотря на высокие отрицательные заряды в β -положениях 2-метил- и 2,3-диметилпиррольных анионов (которые гораздо выше, чем заряды в α -положениях), вме-

сто ожидаемых 3-изомеров образуются исключительно пиррол-2-карбодитиоаты.

Следовательно имеет место либо орбитальный контроль реакции, либо перегруппировка первоначально образовавшихся 1- или 3-изомеров в 2-изомеры. Как следует из квантовохимических расчетов [49, 51, 53], энергии ВЗМО и их форма для изученных пиррольных анионов различаются незначительно. Поэтому перегруппировка остается наиболее вероятным объяснением наблюдаемой региохимии.

В анионе 2,5-диметилпиррола отрицательный заряд атома углерода в β -положении также ненамного отличается от заряда на атоме азота. Это позволяет предположить, что участвовать в реакции с CS_2 будет атом углерода в β -положении, принимая во внимание, что атом азота менее доступен из-за его экранирования двумя метильными группами. В этом случае теоретическое предположение согласуется с экспериментом.

Энергетические характеристики различных метилзамещенных пирролкарбодитиоатов демонстрирует рисунок. Вычисленные значения разностей полных энергий, полученные в указанном выше базисе, показывают (см. рис.), что незамещенный пиррол-2-карбодитиоатный анион на 5,47 ккал/моль более стабилен, чем соответствующий N-изомер [49, 51, 53]. Это не согласуется с данными эксперимента об образовании только пиррол-1-карбодитиоата, который следовательно можно считать кинетическим продуктом.

Метильная группа в α -положении увеличивает стабильность аниона пиррол-2-карбодитиоата по сравнению с соответствующим N-изомером на 11,12 ккал/моль. Следующий метильный заместитель в β -положении лишь незначительно увеличивает эту разницу (до 11,95 ккал/моль).

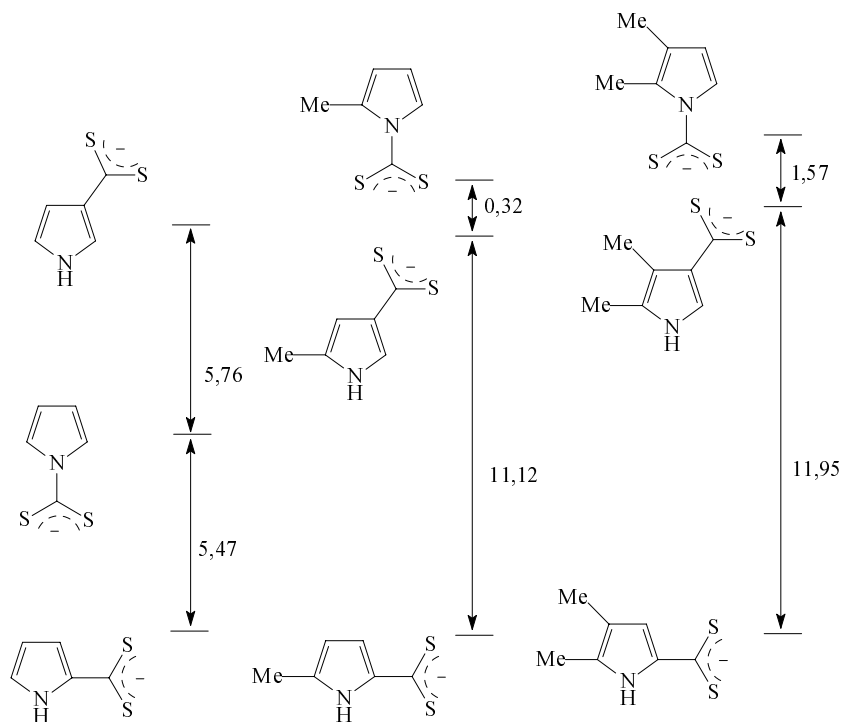


Рис. Разности энергий (ккал/моль) пиррол-1-, -2- и -3-карбодитиоат-анионов (MP 2/6-31+G**)

Большая энергетическая предпочтительность метилзамещенных пиррол-2-карбодитионатных анионов объясняет региоселективность реакции их образования, которая, скорее всего, является термодинамическим результатом, тогда как 1- или 3-изомеры могут быть продуктами кинетического контроля.

Очевидно, что в случае незамещенных пирролкарбодитионатных анионов разница в энергиях (5,47 ккал/моль) между пиррол-1- и пиррол-2-карбодитионатными анионами недостаточно велика для легкого прохождения перегруппировки 1-изомера в 2-изомер.

Энергия незамещенного пиррол-3-карбодитионатного аниона на 5,76 ккал/моль больше энергии его 1-N-изомера, в то время как значения энергий 3-карбодитионат-анионов 2-метил- и 2,3-диметилпирролов отличаются от таковых для своих N-карбодитионатных изомеров незначительно — 2-метилпиррол-3-карбодитионат на 0,32 ккал/моль предпочтительнее 2-метилпиррол-1-карбодитионата, а 2,3-диметилпиррол-3-карбодитионат на 1,57 ккал/моль предпочтительнее 2,3-диметилпиррол-1-карбодитионата (см. рис.) [49, 51, 53]. На основании расчетов данных можно ожидать, что анион 2,5-диметилпиррола будет атаковать CS₂ атомом C₍₃₎ или C₍₄₎ (на термодинамической стадии реакции), приводя к соответствующему 3(4)-карбодитионату, который на 6,93 ккал/моль более стабилен, чем N-изомер [49, 51, 53]. Действительно это предположение согласуется с экспериментом (см. схему 9).

Синтез в условиях реакции Фриделя—Крафтса. При попытке ввести этоксикарбонильную группу из эфира хлоругольной кислоты в пирролы **15**, **16** в сероуглероде в присутствии безводного хлористого алюминия были получены соответствующие пирролкарбодитионаты **17**, **18** (схема 11) [54, 55].

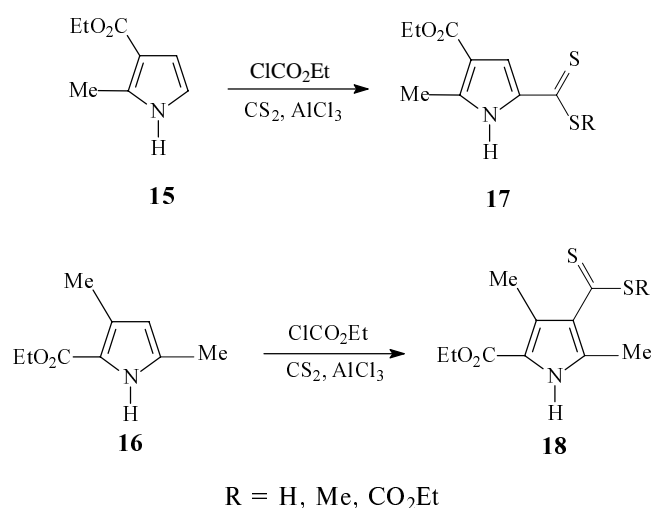


Схема 11

Эфир хлоругольной кислоты в данном случае расходуется только на взаимодействие с образующимися кислотами. Аналогичный результат получен и без эфиров хлоругольной кислоты: дитиокислоты **17**, **18** в последнем случае выделены в виде метиловых эфиров обработкой диазометаном.

Синтез пирролкарбодитиоатов из бис(пиррол-N-тиокарбонил)дисульфидов

При обработке бис(пиррол-1-тиокарбонил)дисульфидов **19a,b** 10%-м KOH в кипящем этаноле получена смесь пиррол-1-карбодитиовых кислот **20a,b** и соответствующих пирролов **21a,b** (схема 12) [29].

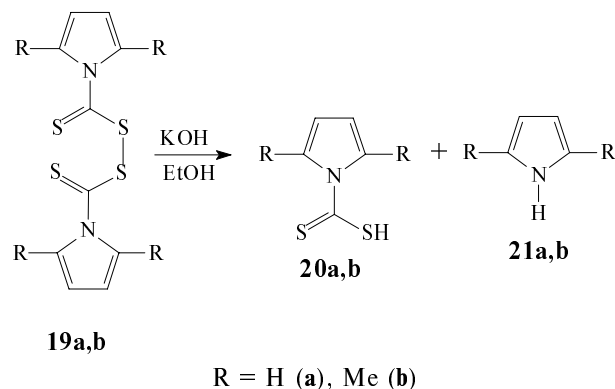


Схема 12

При нагревании дисульфида **19a** с 2,2-азобис(изобутиронитрилом) **22** (этилацетат, 70 °С, 24 ч) синтезирован пиррол-1-карбодитиоат **23** с выходом 61% (схема 13) [56].

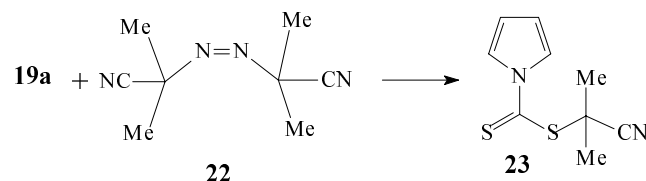


Схема 13

Образование соединения **23** можно объяснить реакцией дисульфида **19a** с радикалом **24**, образующемся при термическом распаде азосоединения **22** (схема 14).

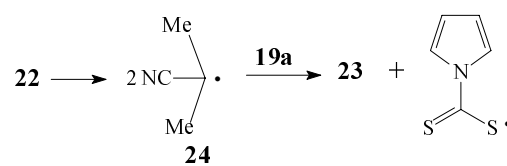


Схема 14

Реакции пирролкарбодитиовых кислот

При кипячении в воде пиррол-1-карбодитиовые кислоты **20a,b** гидролизуются как тиоамиды с образованием соответствующих пирролов **21a,b**, сероуглерода, водорода и смолы (схема 15) [29].

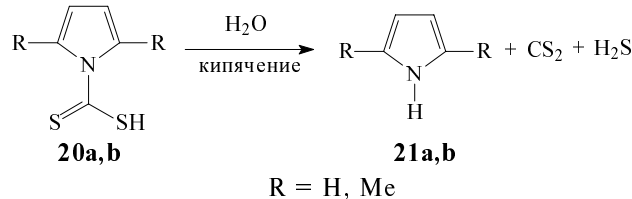


Схема 15

Обработка холодных водных растворов пиррол-1-карбодитиоатов калия разбавленной кислотой немедленно приводит к образованию пиррол-1-карбодитиовых кислот **20a,b**, быстро окисляющихся на воздухе в соответствующие дисульфиды **19a,b** (схема 16) [29]. Пиррол-*N*-тиокарбонилдисульфид **19a** получен также при окислении пиррол-1-карбодитиоата калия 10%-й H₂O₂ [29].

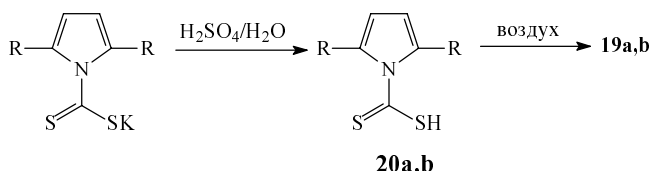


Схема 16

В отличие от пиррол-1-карбодитиовых кислот, пиррол-2-карбодитиовые кислоты устойчивы при хранении [32, 39]; для получения соответствующего дисульфида **25** применяют окислители, например хлорит натрия (схема 17) [57].

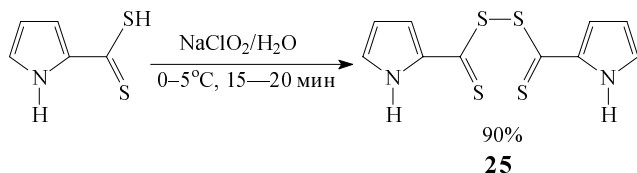


Схема 17

Реакции солей пирролкарбодитиовых кислот

При кипячении с небольшим количеством KOH 2,5-диметилпиррол-1-карбодитиоат калия разлагается с образованием пиррола **21b** (схема 18) [29].

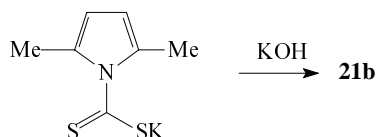


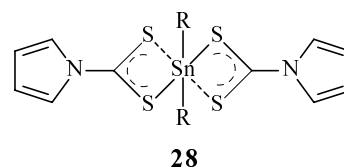
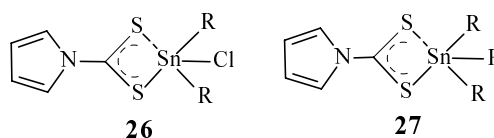
Схема 18

Естественно, что соли пиррол-1-карбодитиовых кислот также, как и соответствующие кислоты, будучи по сути тиаамидами, менее устойчивы, чем их 2-изомеры, и поэтому используются в дальнейших превращениях, как правило, *in situ*.

Образование комплексов. Анионы пиррол-1-карбодитиоатов легко образуют хелаты с катионами переходных или непереходных металлов [35, 36, 58–85]. Хелаты нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей. Из непереходных элементов с пирролкарбодитиоат-анионами реагируют катионы галлия [60, 68], индия [66, 68], германия [81, 82], теллура [60, 62] и олова [60, 64, 65, 69–72, 74, 76, 78, 80, 83, 84]. Из переходных элементов внутрикомплексные пирролкарбодитиоаты образуют катионы ванадия [73], хрома [85], молибдена [63, 75, 77], марганца [85], железа [35, 36, 79, 85], кобальта [36, 59], никеля [59, 61,

85], меди [36, 60], цинка [35, 59], циркония [67], кадмия [36], платины [36], палладия [36].

Например, из органилхлоридов олова и солей пиррол-1-карбодитиовой кислоты (CH₂Cl₂, 30 °C) синтезированы диорганилхлор- (26) [71, 76, 84] и триорганил(пиррол-1-карбодитиоато)станнаны (27) [69, 74, 78, 80], а также диорганилбис(пиррол-1-карбодитиоато)станнаны (28) [65, 70, 72, 83] (схема 19). В этих комплексах пирролкарбодитиоатный лиганд координирован с оловом бидентатно.



R = Me, Bu, Ph, Bn

Схема 19

В реакции трихлорфенилолова с пиррол-1-карбодитиоатом калия (CH₂Cl₂, 30 °C) образуется единственный продукт — фенилхлорбис(пиррол-1-карбодитиоато)олово **29** (схема 20). Заменить третий атом хлора на лиганд в данном случае не удастся [65].

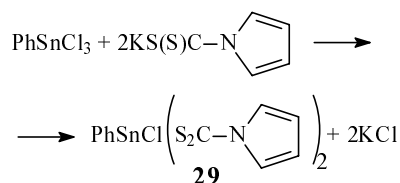


Схема 20

В аналогичных условиях из четыреххлористого олова и четырех эквивалентов пиррол-1-карбодитиоата калия получен тетракис(пиррол-1-карбодитиоато)олово **30** (схема 21) [65].

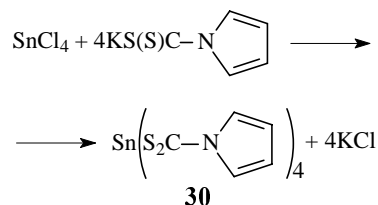


Схема 21

В комплексе **30** атом олова связан с двумя пирролкарбодитиоатными лигандами бидентатно, в то время как связи двух других лигандов с оловом не равноценны [65].

Пиррол-1-карбодитиоаты, образующие нерастворимые устойчивые комплексы Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Cr, используются для очистки нитрата натрия, применяе-

мого в производстве оптических волокон, от примесей этих металлов [85].

Присоединение к кратной связи. Пиррол-1-карбодитиоат, генерируемый *in situ*, из пирролов и сероуглерода в системе КОН—ДМСО, практически не присоединяется к электрофильным алкенам, таким как акрилонитрил, акриламид или метилакрилат [86—88].

Однако при его обработке в указанной системе избытком HCl продукт реакции с акриламидом **31** выделен практически с количественным выходом (схема 22). В тех же условиях с акрилонитрилом и метилакрилатом пиррол-1-карбодитиоат не взаимодействует, в обоих случаях образуется лишь дисульфид **19a**.

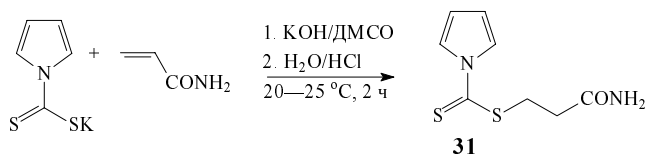


Схема 22

В отличие от пиррол-1-карбодитиоатов анионы пиррол-2-карбодитиоатов легко присоединяются к производным акриловой кислоты, давая соответствующие пиррол-2-карбодитиоаты **32** с выходом до 62% (схема 23) [86—88].

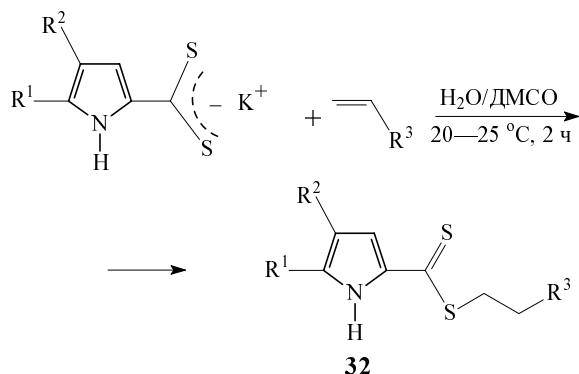


Схема 23

В аналогичных условиях калиевая соль пиррол-3-карбодитиоата **33** образует с акрилонитрилом соединение **34** с более низким выходом (18%) (схема 24) [88].

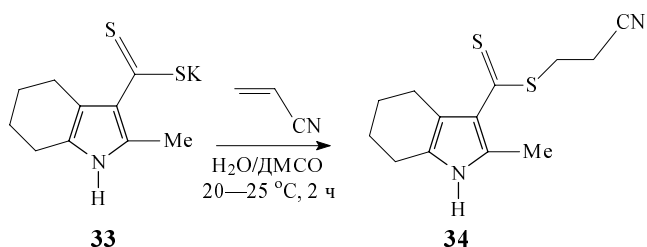


Схема 24

С активированными ацетиленами дитиоат-анионы могут вступать как в реакции 1,3-анионного циклоприсоединения, так и нуклеофильного присоединения

[24]. Для соединений, в которых у центрального атома системы $[\text{S}^{\ominus}\text{C}^{\ominus}\text{S}]^-$ имеются ароматические заместители, обеспечивающие стабилизацию анионов, типичными являются реакции 1,3-анионного циклоприсоединения [89, 90]. Так, пиррол-1-карбодитиоат калия реагирует селективно с диметилловым эфиром ацетиленидикарбоновой кислоты (ацетонитрил, -30°C , AcOH) с образованием быстро полимеризующегося соединения **35** (схема 25) [90, 91].

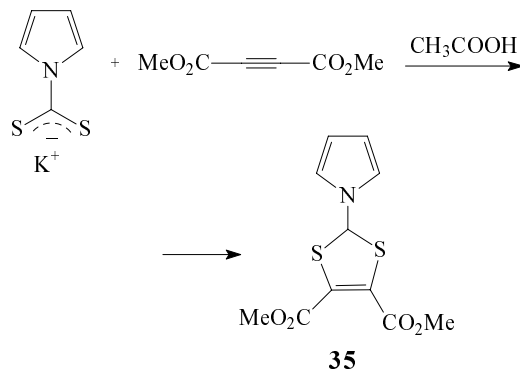


Схема 25

С этилпропиолатом и бензоилацетиленом пиррол-1-карбодитиоат калия образует нормальные продукты — S-этилпиррол-1-карбодитиоаты **36** (водный ДМСО, КОН, комнатная температура, 2 ч) с невысоким выходом (10—18%) [88, 92, 93], тогда как основными продуктами реакций являются замещенные дивинилсульфиды **37** в виде смеси Z,Z-, Z,E- и E,E-изомеров (схема 26).

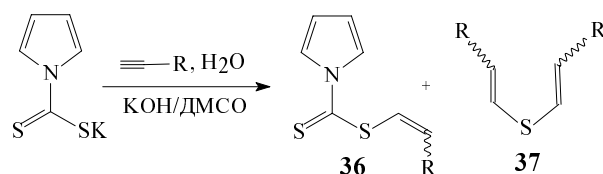


Схема 26

Дивинилсульфиды **37** представляют собой продукты сольволиза соединений **36** в щелочной среде (которая образуется в результате реакции) [17] и последующего нуклеофильного присоединения S-этилтиоанионов ко второй молекуле ацетилена (схема 27).

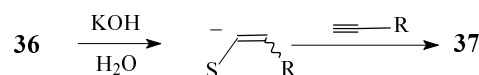
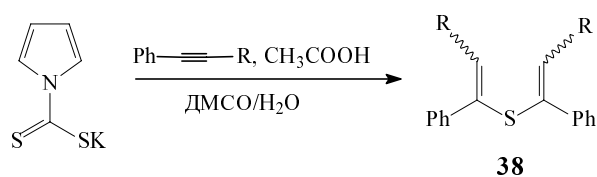


Схема 27

В присутствии уксусной кислоты, препятствующей расщеплению связи C—S и образованию дивинилсульфидов **37**, выход соединений **36** достигает 65%.

В реакции пиррол-1-карбодитиоата калия с дизамещенными ацетиленами единственными продуктами являются соответствующие дивинилсульфиды **38**, которые образуются и в присутствии уксусной кислоты (схема 28).



R = CN, C₆H₅

Схема 28

Очевидно вследствие стерических препятствий в дизамещенных ацетиленях преобладающим направлением реакции становится конкурирующий сольволиз анионов пиррол-1-карбодитиоата с образованием сульфид-ионов, дающих при взаимодействии с ацетиленами дивинилсульфиды **38**.

В отличие от пиррол-1-карбодитиоата, 4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбодитиоат калия **39** реагирует с ацилацетиленами, образуя с выходами 46—47% пирролотиазолидины **40** — продукты внутримолекулярной циклизации промежуточных пиррол-2-[2-S(2-ацил-1-фенилэтинил)]карбодитиоатов **41**. Последние были зафиксированы в реакционной смеси лишь в виде следов (схема 29) [88, 92]. Реакция легко осуществляется в двухфазной системе (водный ДМСО—диэтиловый эфир, 20—25 °С).

С этилпропиолатом в указанных условиях пиррол-2-карбодитиоат калия **39** селективно образует дивинилсульфид **42** (схема 30).

Первичный продукт реакции — этил 3-[(4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-индол-2-карбодитиоил)сульфанил]проп-2-еноат (**43**) удалось получить только в присутствии уксусной кислоты.

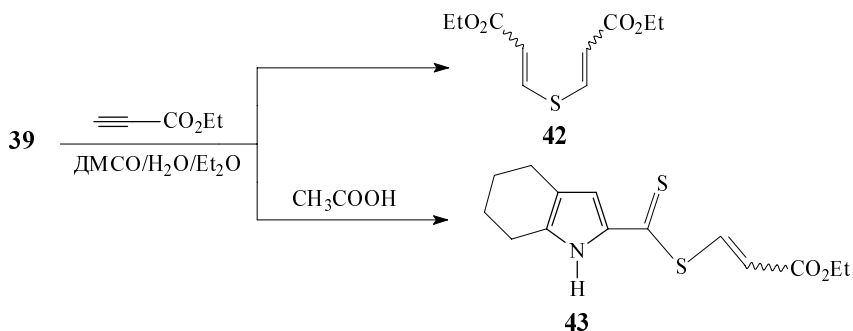
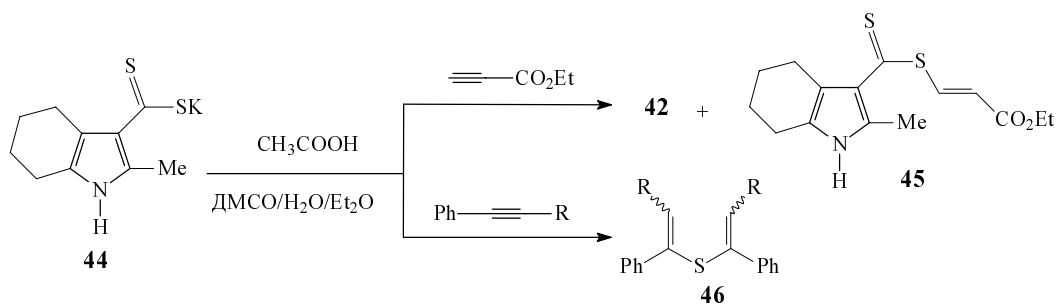
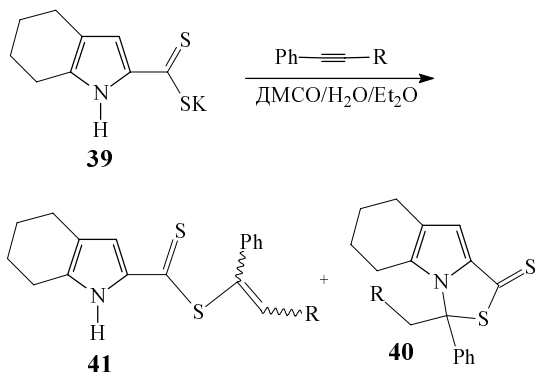


Схема 30



R = CN, C₆H₅

Схема 31



R = C₆H₅, 2-фурил

Схема 29

Калиевая соль пиррол-3-карбодитиоата **44** с этилпропиолатом в присутствии уксусной кислоты образует смесь дивинилсульфида **42** и пиррола **45** *Z*-конфигурации, а с дизамещенными ацетиленами только дивинилсульфиды **46** (схема 31) [88].

Реакции эфиров пирролкарбодитиовых кислот

Эфиры пиррол-2-карбодитиовых кислот обычно более устойчивы, чем сами кислоты. Поэтому из производных пирролкарбодитиовых кислот наиболее часто используют именно их.

Эфиры пиррол-1-карбодитиовых кислот, вследствие их тиоамидной природы, также как соответствующие кислоты и их соли, подвержены сольволизу по связи С—N. Так, 5-фенилпиррол-1-карбодитиоат (**47**) в системе КОН—ДМСО уже при комнатной температуре (2 ч) претерпевает разрыв связи С—N с образованием 2-фенилпиррола (выход 95%) (схема 32). В ана-

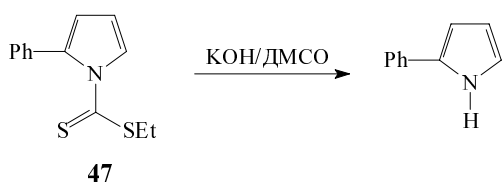


Схема 32

логичных условиях пиррол-2-карбодитиоат устойчив, что показано на примере 4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбодитиоата [39].

Тиоацилирование. Описан [94] интересный случай тиоацилирования с помощью пиррол-2-карбодитиоатов. Так, карбоксиметилпирролкарбодитиоат **48** легко тиоацилирует гидразин (NaOH, H₂O, 0 °C, выход 77%). Тиогидразид **49** при обработке азотистой кислотой дает 2-пирролилтиатриазол **50** с выходом 83% (схема 33). Эта реакция положена в основу одного из способов получения тиатриазолов.

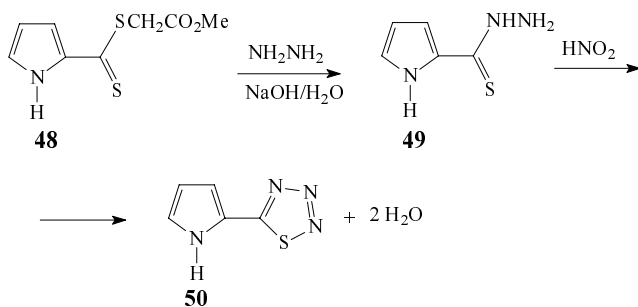


Схема 33

Синтез 2- и 3-(1-алкилтио-2-цианоэтинил)пирролов. Способность эфиров пиррол-2-карбодитиоатов конденсироваться с нитрилами, представляющими собой СН-кислоты, широко используется в последнее время в органическом синтезе для получения функционально замещенных С-этинилпирролов [95–109].

Так, карбанионы, генерируемые из различных нитрилов с активной метиленовой группой, таких как малонитрил, цианоацетамид и другие, в системе KOH–DMCO при 100–110 °C присоединяются к тиокарбонильной группе пиррол-2-карбодитиоатов, образуя винилтиолят **51**, который после алкилирования приводит к функционализированному 2-винилпирролам **52**. Выходы при этом составляют 51–90% и зависят от заместителей в пиррольном кольце и в исходных производных СН-кислот, а также от структуры алкилирующего агента (схема 34) [95–100].

При взаимодействии пиррол-2-карбодитиоатов с малонитрилом и цианоацетамидом наряду с 2-ви-

нилпирролами **52** образуется небольшое количество (5%) продуктов их внутримолекулярной циклизации — 3-иминопирролизинов **53**. С цианоацетатом конденсация сопровождается аннелированием винилпиррола **52** в соответствующий 3-пирролизинон **54**, который образуется в этом случае как основной продукт. Соотношение **52** : **54** не зависит от условий реакции [96].

Наряду с соединениями **52** получают также винилпирролы **55** с SEt-группой в случае, если R³ не равно Et. Их образование можно объяснить неполным отщеплением тиола HSEt от промежуточного продукта **56** на начальной стадии конденсации (схема 35) [96].

В аналогичных условиях пиррол-3-карбодитиоаты реагируют с малонитрилом, цианоацетамидом и цианоацетатом, образуя соответствующие 3-винилпирролы **57** с выходами 28–58% (схема 36) [101].

При обработке винилтиолята **51** галогенацетиленами (этилтиохлор- или бромбензоилацетиленами) вместо алкилгалогенида образуются функционально замещенные пирролтиазазолидины **58** с выходом 37–85% (схема 37) [102–104].

При использовании в реакции с пиррол-2-карбодитиоатами в качестве СН-кислот этилцианоацетата, этилацетоацетата или диэтилмалоната образуются винилпирролы **59** со сложноэфирной функцией. Последние циклизуются гораздо легче, чем 2-винилпирролы **51**, содержащие только нитрильную или амидную функции, причем это часто происходит уже на стадии их синтеза. Выходы пирролизин-3-онов **60** составляют 61–75% (схема 38). Уменьшение выходов в данном случае связано с известной нестабильностью сложных эфиров в системе KOH–DMCO, а также пространственными ограничениями [105, 106].

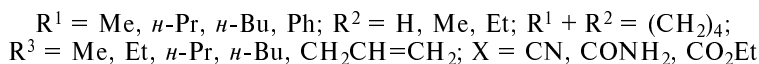
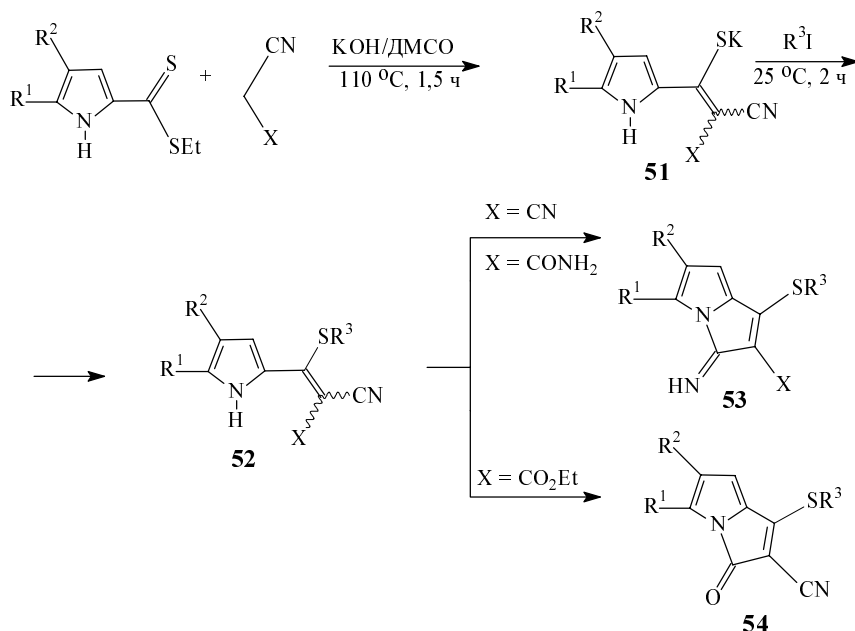


Схема 34

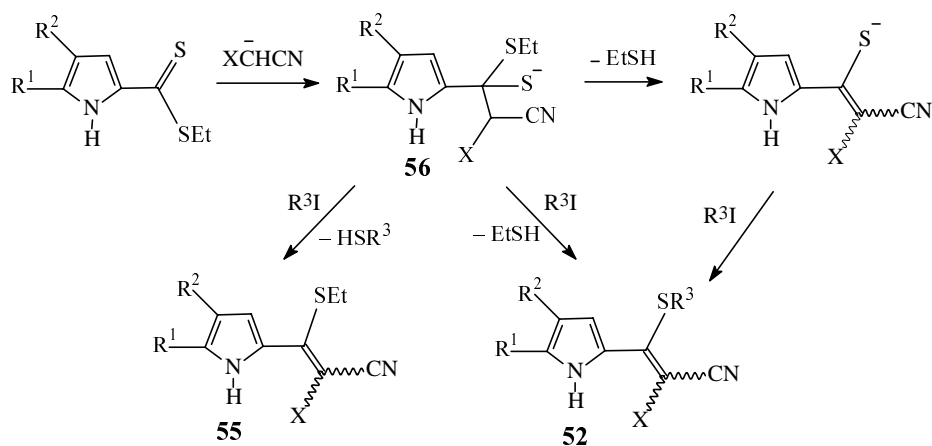
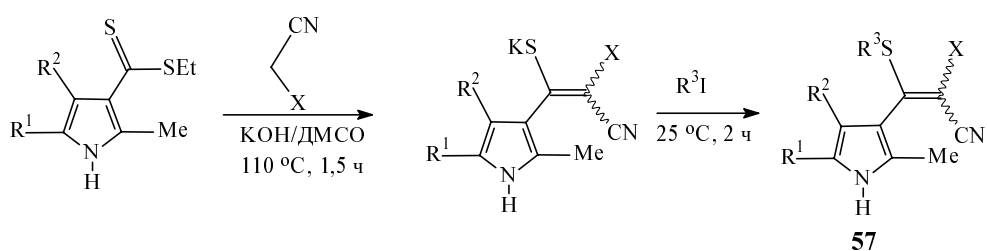
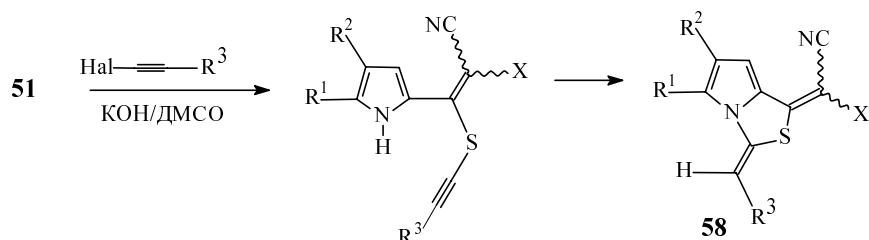


Схема 35



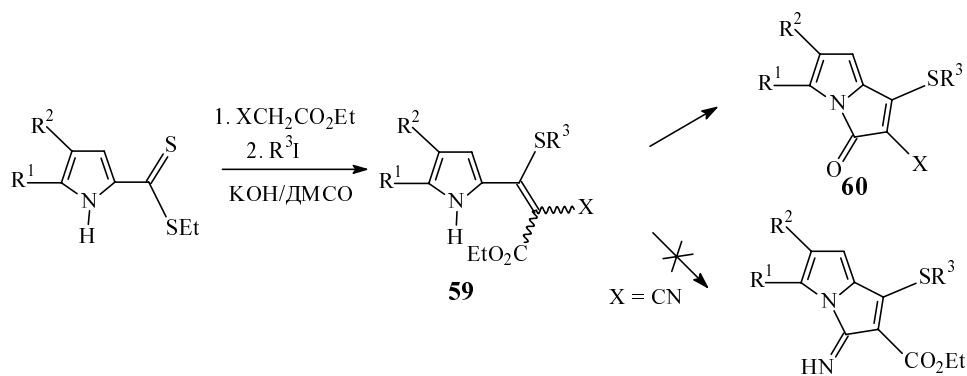
$R^1 = Me, Ph; R^2 = H, Me; R^3 = Me, Et; R^1 + R^2 = (CH_2)_4; X = CN, CONH_2, CO_2Et$

Схема 36



$R^1 = Me, n\text{-Pr}; R^2 = Me, Et, n\text{-Pr}; R^1 + R^2 = (CH_2)_4; R^3 = SEt, COPh; X = CN, CONH_2$

Схема 37



$R^1 = Ph; R^2 = H; R^1 + R^2 = (CH_2)_4; R^3 = Et, n\text{-Bu}, CH_2CH=CH_2; X = CN, COMe, CO_2Et$

Схема 38

Данная реакция хемоселективна. В случаях, когда у двойной связи наряду с этоксикарбонильной группой находятся другие функции, способные взаимодействовать с NH-группой пиррола, такие как нитрильная или ацетильная, в циклизации принимает участие только этоксикарбонильная функция.

Реакция метилпиррол-2-карбодитиоата с оксидом тетрацианоэтилена (бензол, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к образованию 2-(1-метилтио-2,2-дицианоэтинил)пиррола **61**, выход 88% (схема 39) [26, 107–109].

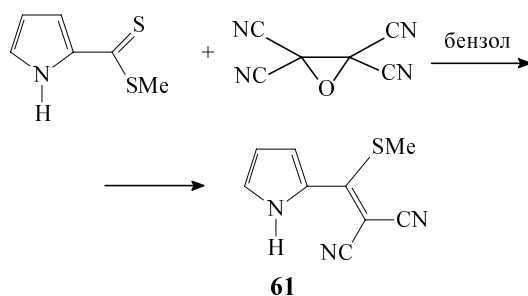


Схема 39

Таким образом, приведенный в обзоре материал свидетельствует о значительных успехах, достигнутых в последние годы в области синтеза пирролкарбодитиоатов и использования их в качестве реагентов для получения разнообразных соединений ряда пиррола. Эти успехи связаны главным образом с систематическим применением простой и удобной в обращении суперосновной системы КОН—ДМСО [110].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleischer M. Lieb. Ann., 1866, v. 140, p. 234.
2. Wain R.L., Sobotka W., Spencer D.M. Ann. Appl. Biol., 1963, v. 51, № 3, p. 445–521.
3. Furdik M., Konecny V., Saly A., Trichlik S. Acta Fac. Rerum. Natur. Univer. Comeniana (Chemia), 1968, № 13, p. 42–52.
4. Furdik M., Konecny V., Priehradny S., Trichlik S. Ibid., 1968, № 13, p. 53–64.
5. Konecny V., Priehradny S., Trichlik S., Sutoris V. Ibid., 1970, № 14, p. 71–78.
6. Шамируин А.А., Кример М.З. Физико-химические свойства пестицидов. М.: Химия, 1976, 328 с.
7. Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда. М.: Химия, 1977, 240 с.
8. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы эластомеров. Л.: Химия, 1978, 56 с.
9. Патент США № 3787471, 1974.
10. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1972, 127 с.
11. Гасанов В.С., Алекперов Р.К., Рагимова Ш.Ш. Ж. орган. химии, 1984, т. 20, с. 2158–2161.
12. Barnes J.H., Esslemont G., Holt P. Macromol. Chem., 1975, v. 176, № 2, p. 275–283.
13. Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978, 83 с.
14. Trofimov B.A. In: Oxygen- and sulfur-containing heterocycles; Pyrolocarbodithioates: Synthesis and application to design of complex heterocyclic systems. Ed. V.G. Kartsev. Moscow: IBS PRESS, 2003, v. 1, p. 127–141.
15. Янсон Э.Ю. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 2020–2049.
16. Scheihauer S., Mayer R. Thio- and Dithiocarboxylic Acids and their Derivatives. In: Topics in Sulfur Chemistry. v. 4. Ed. A. Senning. Stuttgart: G. Thieme Publishers, 1979.
17. Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск: Наука, 1983, 119 с.
18. Trofimov B.A. Sulfur Reports, 1983, v. 3, p. 83–118.
19. Ramadas S.R., Srivasan P.S., Ramachandran J., Sastry V.V.S. Synthesis, 1983, № 8, p. 605–622.
20. Trofimov B.A., Amosova S.V. Sulfur Reports, 1984, v. 3, p. 323–400.
21. Yokoyama M., Imamoto T. Synthesis, 1984, № 10, 797–824.
22. Trofimov B.A. Z. Chem., 1986, Bd. 26, S. 41–49.
23. Katritzky A.R., Marson Ch.M., Faid-Allah H. Heterocycles, 1987, v. 26, p. 1657–1670.
24. Дрозд В.Н., Петров М.Л., Кузьмина Н.Я., Вязгин А.С. Успехи химии, 1988, т. 57, с. 94–113.
25. Kato S., Ishido M. Sulfur Reports, 1988, v. 8, p. 155–312.
26. Tominaga Y., Matsuoka Y., Oniyama Y. e. a. J. Heterocycl. Chem., 1990, v. 27, p. 647–660.
27. Oddo B., Mingioia Q. Gazz. Chim. Ital., 1926, v. 56, p. 782.
28. McCay C.M., Schmidt C.L.A. J. Am. Chem. Soc., 1925, v. 48, p. 1938.
29. Oddo B., Alberti C. Gazz. Chim. Ital., 1938, v. 68, p. 204–214; Chem. Abstr., 1938, v. 32, 7450.
30. Jensen K.A., Pedersen C. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1087–1096.
31. Янсон Э.Ю., Берзиня С.О. Уч. зап. Латв. ГУ, 1970, т. 117, с. 107–110.
32. Treibs A. Liebigs Ann. Chem., 1969, Bd. 723, S. 129–134.
33. Loader C.E., Anderson H.J. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 45–48.
34. Verkrujisse H. D., Bradsmal L. J. Organometallic Chem., 1987, v. 332, p. 95–98.
35. El A'mma A.G., Drago R.S. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2975–2977.
36. Bereman R.D., Nalewajek D. Ibid., 1977, v. 16, p. 2687–2691.
37. Katritzky A.R., Lewis J., Masumarra G., Ogretir C. Chim. Acta. Turc., 1976, v. 4, № 2, p. 71–80; Chem. Abstr., 1977, v. 86, 170600.
38. Katritzky A.R., Lewis J., Masumarra G., Ogretir C. Chim. Ind. (Milan), 1976, v. 58, p. 381; Chem. Abstr., 1976, v. 85, 177175.
39. Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Михалева А.И. и др. Химия гетероцикл. соедин., 1992, № 9, с. 1176–1181.
40. Собенина Л.Н. Дисс. ... докт. хим. наук. Иркутск, ИрИХ СО РАН, 2003.
41. Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Михалева А.И. и др. Химия гетероцикл. соед., 1991, № 7, с. 996–997.
42. Trofimov B.A., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I. e. a. Sulfur Letters, 1992, v. 15, № 5, p. 219–226.
43. Собенина Л.Н., Протасова Л.Е., Сергеева М.П. и др. Химия гетероцикл. соед., 1995, № 1, с. 47–54.
44. Trofimov B.A., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Sergeeva M.P. 16th Inter. Symp. on the Org. Chem. of Sulfur, Merserburg, Germany, 1994, p. 269.
45. Trofimov B.A., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I. 207th ACS National Meeting, San Diego, USA, 1994, p. 89.
46. Trofimov B.A. 1st Florida heterocyclic course and conference. The University of Florida, Gainesville, Florida, USA, 2000, F-1–F-18.
47. Trofimov B.A., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I. e. a. Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 7325–7329.
48. Собенина Л.Н., Трофимов Б.А., Деменев А.П., Ушаков И.А. Тез. 1-ой Всеросс. конф. по химии гетероциклов памяти А.Н. Коста. Суздаль, 2000, с. 355.
49. Trofimov B.A., Vitkovskaya N.M., Kobyshev V.B. e. a. Sulfur Lett., 2001, v. 24, № 4, p. 181–190.

50. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Зайцева И.Л. и др. Тез. Межд. конф. «Механизмы реакций и органические интермедиаты». С.-Петербург, 2001, с. 133.
51. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Зайцева И.Л. и др. Ж. структ. химии, 2001, т. 42, № 4, с. 645–653.
52. Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Зайцева И.Л. и др. Тез. II Межд. симп. «Компьютерное содействие в химических исследованиях». Москва, 2001, с. 74.
53. Kobaychev V.B., Vitkovskaya N.M., Zaitseva I.L. e. a. Int. J. Quant. Chem., 2002, v. 88, p. 542.
54. Treibs A., Friess R. Liebigs Ann. Chem., 1970, Bd. 737, S. 173–175.
55. Treibs A., Friess R. Ibid., 1970, Bd. 737, S. 179–181.
56. Thang S.H., Chong Y.K., Mayadunne R.T.A. e. a. Tetrahedron Lett., 1999, v. 40, p. 2435–2438.
57. Ramadas K., Srinivasan N. Synth. Commun., 1995, v. 25, № 2, p. 227–234.
58. Kellner R., Prokopowski P., Malissa H. Anal. chim. acta, 1974, Bd. 68, S. 401–406.
59. Берзиня С.О., Янсон Э.Ю., Соверс И.К. Изв. АН Латв. ССР, Сер. Хим., 1972, № 5, с. 622–623.
60. Берзиня С.О., Лазник М.М., Янсон Э.Ю. Там же, 1975, № 5, с. 627–628.
61. Anderson W.P., Baird D.M. Inorg. Chem., 1988, v. 27, № 18, p. 3240–3242.
62. Mazurek W., Moritz A. G. Inorg. Chim. Acta, 1988, v. 154, № 1, p. 71–76.
63. Авт. свид. СССР № 1518795, 1989; Открытия, изобрет., 1989, № 40, с. 221.
64. Seth N., Mishra A.K., Gupta V.D. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1990, v. 20, № 8, p. 1001–1011; Chem. Abstr., 1991, v. 114, 42987.
65. Seth N., Gupta V.D., Noeth H., Thomann M. Chem. Ber., 1992, Bd. 125, № 7, S. 1523–1528.
66. Bhattacharya S., Seth N., Gupta V.D. e. a. Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 1994, v. 49, № 2, p. 193–198.
67. Bhattacharya S., Gupta V.D., Polborn K., Noeth H. Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem., 1994, v. 33A, № 12, p. 1063–1068; Chem. Abstr., 1995, v. 123, 9579.
68. Bhattacharya S., Seth N., Srivastava D.K. e. a. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, № 13, p. 2815–2820.
69. Yin H., Ma Ch., Zhang R. Yingyong Huaxue, 1998, v. 15, № 2, p. 76–78; Chem. Abstr., 1998, v. 129, 41202.
70. Yin H.-D., Ma Ch.-L., Zhang R.-F. Hecheng Huaxue, 1998, v. 6, № 3, p. 229–231; Chem. Abstr., 1999, v. 130, 25147.
71. Yin H., Zhang R., Ma Ch. Huaxue Tongbao, 1998, № 11, p. 36–38; Chem. Abstr., 1999, v. 130, 125152.
72. Yin H., Zhang R., Yin B., Ma Ch. Models Chem., 1999, v. 136, № 3, p. 333–337; Chem. Abstr., 1999, v. 131, 243354.
73. Montilla F., Pastor A., Monge A. e. a. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, № 16, 2893–2896.
74. Yin H.-D., Zhang R.-F., Ma Ch.-L. Youji Huaxue, 1999, v. 19, № 4, p. 413–417; Chem. Abstr., 1999, v. 131, 299501.
75. Montilla F., Pastor A., Galindo A. J. Organomet. Chem., 1999, v. 587, № 1, p. 127–131.
76. Yin H.-D., Ma Ch.-L., Zhang R.-F., Wang Y. Youji Huaxue, 1999, v. 19, № 5, p. 489–494; Chem. Abstr., 2000, v. 132, 93387.
77. Montilla F., Pastor A., Galindo A. J. Organomet. Chem., 1999, v. 590, № 2, p. 202–207.
78. Yin H.-D., Ma Ch.-L., Zhang R.-F. Hecheng Huaxue, 1999, v. 7, № 3, p. 288–291; Chem. Abstr., 2000, v. 132, 137482.
79. Manhas B.S., Kaur K., Kalita S.B. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 2000, v. 30, № 4, p. 609–623; Chem. Abstr., 2000, v. 133, 37314.
80. Yin H., Ma Ch. Huaxue Shiji, 2000, v. 22, № 3, p. 141–142; Chem. Abstr., 2000, v. 133, 222788.
81. Yin H.-D., Wang Y., Zhang R.-F., Ma Ch.-L. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 2000, v. 21, № 8, p.1231–1233; Chem. Abstr., 2000, v. 133, 309964.
82. Yin H., Zhang R., Zhang L., Ma Ch.-L. Models Chem., 2000, v. 137, № 1, p. 43–47; Chem. Abstr., 2000, v. 133, 335284.
83. Yin H.-D., Ma Ch.-L. Yingyong Huaxue, 2000, v. 17, № 4, p. 375–378; Chem. Abstr., 2000, v. 133, 350307.
84. Yin H.-D., Wang Ch.H., Zhang R.-F., Ma Ch.-L. Wuji Huaxue Xuebao, 2000, v. 16, № 4, p. 619–623; Chem. Abstr., 2001, v. 134, 17541.
85. Zhang W., Man H. Huaxue Shiji (1), 1982, 32, p. 54–56; Chem. Abstr., 1982, v. 97, 82492.
86. Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Petrova O.V. e. a. The Inter-Memorial I. Postovsky Conf. on Org. Chem. (Abstracts of Reports). Russia. Ekaterinburg, 1998, p. 133.
87. Собенина Л.Н., Михалева А.И., Петрова О.В. и др. Ж. орган. химии, 1999, т. 35, № 10, с. 1534–1537.
88. Sobenina L.N., Demenev A.P., Mikhaleva A.I. e. a. Synthesis, 2001, № 2, p. 293–299.
89. Дрозд В.Н., Попова О.А., Вязгин А.С., Дмитриев Д.Б. Ж. орган. химии, 1983, т. 19, № 4, с. 847–853.
90. Кузьмина Н.Я., Петров М.Л., Петров А.А. Там же, 1984, т. 20, № 12, с. 2511–2517.
91. Кузьмина Н.Я. Дисс. ... канд. хим. наук. Ленинград, Ленинградский технологический институт, 1985.
92. Собенина Л.Н., Демев А.П., Михалева А.И. и др. Ж. орган. химии, 2001, т. 37, № 4, с. 582–586.
93. Собенина Л.Н., Михалева А.И., Демев А.П. и др. Тез. докл. 20-ой Всерос. конф. по химии и технологии органических соединений серы. Казань, 1999, с. 91.
94. Jensen K.A., Pedersen C. Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1097–1103.
95. Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Михалева А.И. и др. Ж. орган. химии, 1992, т. 28, № 8, с. 1766–1767.
96. Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Sergeeva M.P. e. a. Tetrahedron, 1995, v. 51, p. 4223–4230.
97. Собенина Л.Н., Демев А.П., Михалева А.И., Трофимов Б.А. Успехи химии, 2002, т. 71, № 7, с. 641–671.
98. Мурзина Н.М., Вокин А.И., Собенина Л.Н., Турчанинов В.К. Ж. орган. химии, 2002, т. 72, № 5, с. 848–854.
99. Мурзина Н.М., Вокин А.И., Федоров С.В. и др. Там же, 2002, т. 72, № 6, с. 1011–1014.
100. Demenev A.P., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Trofimov V.A. Sulfur Letters, 2003, v. 26, p. 95–100.
101. Trofimov V.A., Demenev A.P., Sobenina L.N. e. a. Tetrahedron Letters, 2003, v. 44, p. 3501–3503.
102. Sobenina L.N., Demenev A.P., Mikhaleva A.I. e. a. Sulfur Letters, 2002, v. 25, № 3, p. 87–93.
103. Собенина Л.Н., Демев А.П., Михалева А.И. и др. Химия гетероцикл. соедин., 2002, № 1, с. 95–104.
104. Собенина Л.Н., Демев А.П., Михалева А.И. и др. Тез. докл. 1-ой Межд. конф. «Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений». Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Москва, 2001, с. 280.
105. Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Михалева А.И. и др. Химия гетероцикл. соедин., 1992, № 7, с. 998–999.
106. Собенина Л.И., Михалева А.И., Сергеева М.П. и др. Там же, 1996, № 7, с. 919–924.
107. Tominaga Y., Matsuoka Y., Kohra S., Hosomi A. Heterocycles, 1987, v. 26, № 3, p. 613–616.
108. Tominaga Y., Matsuoka Y., Hosomi A. Ibid., 1988, v. 27, № 12, p. 2791–2793.
109. Tominaga Y. J. Heterocyclic Chem., 1989, v. 26, p. 1167–1204.
110. Трофимов Б.А. Современные проблемы органической химии. С.-Пб.: Санкт-Петербургский государственный университет, 2004, № 14, с. 131–175.