

В. Ю. Введенский, Е. Д. Штефан, Р. Н. Малюшенко, Е. В. Шилкин

2-СЕЛЕНОФЕНТИОЛ И 5-МЕТИЛТИО-2-СЕЛЕНОФЕНТИОЛ: СИНТЕЗ И АВТОПРЕВРАЩЕНИЯ

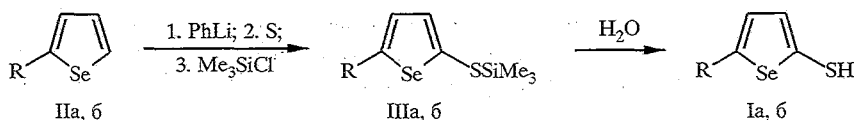
Селенофентиолы синтезированы по модифицированной литийорганической методике. Установлено строение продуктов их автоотилирования и реакции с фенилгидразином.

Ранее нами было показано, что 2-тиофентиол и 2-фурантиол спонтанно автоотилируются соответственно в 4-(2-тиенилтио)тетрагидротиофен-2-тион и 4-(2-фурилтио)тетрагидрофуран-2-тион [1, 2]. Цель настоящей работы состояла в выяснении возможностей подобной реакции для 2-селенофентиолов.

Незамещенный 2-селенофентиол Ia был синтезирован последовательной обработкой 2-бромселенофена бутиллитием, серой и кислотой. Отмечена склонность полученного продукта к быстрому загустеванию. На основании данных ПМР и ИК спектроскопии сделан вывод о том, что тиол Ia существует в равновесии с таутомерным 5Н-селенофен-2-тионом [3].

Наша попытка синтезировать тиол Ia обработкой незамещенного селенофена (IIa) бутиллитием и далее серой с последующим подкислением оказалась безуспешной — в реакционной смеси не были обнаружены ни целевой продукт Ia, ни исходный селенофен. Возможно, это связано с недостаточным охлаждением на стадии литирования, что приводит к деструкции селенофенового кольца.

Более удачным оказалось использование в качестве литирующего агента фениллития. Так, после обработки серой литиевого производного селенофена IIa и алкилирования образовавшегося тиолата йодистым метилом был получен 2-(метилтио)селенофен (IIб) с выходом 37%. При синтезе 2-селенофентиолов Ia,б мы обрабатывали раствор соответствующего 2-селенофентиолата лития не кислотой, а триметилхлорсиланом, что приводило к стабильным при хранении триметилсилиловым эфирам (IIIa,б). Последние при необходимости легко и почти количественно превращали в продукты Ia,б гидролизом строго стехиометрическим количеством воды (этот прием был использован нами ранее при исследовании автопревращений фурантиолов и -селенолов, а также 2-тиофенселенола [2, 4]).

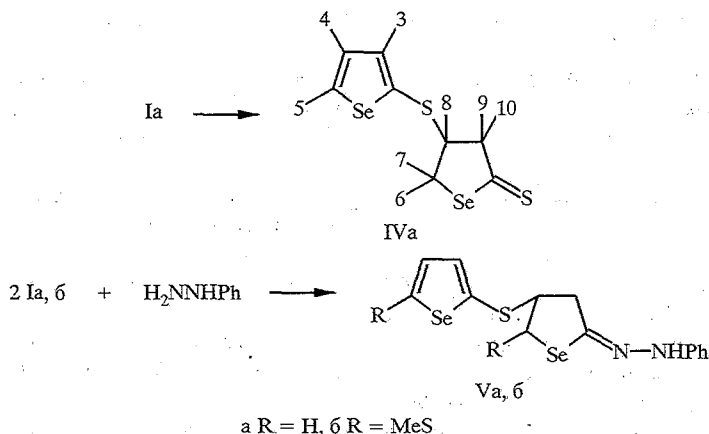


a R = H, б R = MeS

Исследование свежеперегнанного образца соединения Ia методом ПМР показало, что в среде CDCl_3 оно существует исключительно в тиольной форме. Каталитические добавки HCl и подогрев образца до $\sim 50^\circ\text{C}$ оказывают влияние лишь на положение и ширину сигнала группы SH.

При выдерживании на воздухе или действии каталитического количества триэтиламина тиол Ia автоотилируется с образованием 4-(2-селениенилтио)тетрагидроселенофен-2-тиона (IVa). Замещенный тиол Ib в указанных условиях не превращается в аналогичный тион (IVб). Однако при обработке

соединений Ia, б фенилгидразином в обоих случаях получают производные соответствующих тионов IVa и IVб — гидразоны Va и Vб.



Таким образом, полученные ранее [1, 2] и в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что реакция автогликирования характерна для 2-фуран-, 2-тиофен- и 2-селенофентиола, причем первый из них наиболее легко подвергается указанному превращению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Bruker WP-200 SY или Jeol FX-90 (в случае соединений IIIa и IIIб) в CDCl_3 , хромато-масс-спектры — на приборе LKB-2091, 70 эВ (капиллярная колонка, 25 м, SE-30).

Селенофен IIa получали по известной методике [5].

2-(Метилтио)селенофен (IIб). К раствору 0,110 моль PhLi в 100 мл эфира по каплям добавляют 15 г (0,115 моль) селенофена IIa, реакционную смесь перемешивают 5 ч при комнатной температуре, затем охлаждают до -20°C , добавляют 3,52 г (0,110 моль) порошкообразной серы и медленно поднимают температуру до комнатной. После растворения серы смесь охлаждают до -70°C и по каплям добавляют к ней 15,62 г (0,110 моль) йодистого метила. Далее температуру поднимают до кипения реакционной массы и кипятят ее ~ 1 ч. После упаривания эфира перегонкой получают 7,56 г (37% по селенофену) продукта IIб. $T_{\text{кип}}$ 88...90 $^\circ\text{C}/16$ мм рт. ст., что соответствует литературным данным [6].

2-(Триметилсилилтио)селенофен (IIIa). К раствору 0,051 моль PhLi в 50 мл эфира по каплям добавляют 6,7 г (0,051 моль) селенофена IIa, смесь перемешивают 5 ч при комнатной температуре, затем охлаждают до -20°C , добавляют 1,6 г (0,05 моль) порошкообразной серы и медленно поднимают температуру до комнатной. После растворения серы смесь охлаждают до -70°C , по каплям добавляют к ней 5,9 г (0,054 моль) триметилхлорсилана и выдерживают 16 ч при 0°C . Далее эфир отгоняют, концентрат фильтруют, фильтрат упаривают перегонкой остатка в вакууме. Получают 5,55 г (56%) продукта IIIa. $T_{\text{кип}}$ 76...78 $^\circ\text{C}/3$ мм рт. ст.; n_D^{22} 1,5673; d_4^{22} 1,2800. Спектр ПМР: 0,3 (9H, с, SiMe₃); 7,15 (2H, м, 3- и 4-Н); 7,86 м. д. (1H, м, 5-Н). Найдено, %: C 35,61; H 5,05; S 13,58; Se 33,72. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{SSeSi}$. Вычислено, %: C 35,73; H 5,14; S 13,63; Se 33,56.

5-Метилтио-2-(триметилсилилтио)селенофен (IIIб). Из 2-(метилтио)селенофена IIб аналогично синтезу соединения IIIa получают продукт IIIб. Выход 15%. $T_{\text{кип}}$ 118...120 $^\circ\text{C}/1,5$ мм рт. ст. Спектр ПМР: 0,29 (9H, с, Me₃Si); 2,45 (3H, с, MeS); 6,95 м. д. (2H, с, 3- и 4-Н). Масс-спектр: 282 (M^+ , 12), 73 (SiMe₃, 100). Найдено, %: C 33,98; H 4,95; S 22,87; Se 28,21. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2\text{SeSi}$. Вычислено, %: C 34,15; H 5,01; S 22,79; Se 28,06.

2-Селенофентиол (Ia). К 0,24 г (0,001 моль) соединения IIIa добавляют 9 мкл 0,005 н. раствора HCl ($\sim 0,0005$ моль H_2O) и интенсивно перемешивают на магнитной мешалке ~ 30 мин. Выход продукта Ia почти количественный. Очищенный от гексаметилдисилоксана и примесей образец тиола Ia выделяют перегонкой реакционной смеси (полученной из большего количества селенофена IIIa). $T_{\text{кип}}$ 65...67 $^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст. Лит. $T_{\text{кип}}$ 50 $^\circ\text{C}/0,6$ мм рт. ст. [3]. Спектр ПМР: 3,71 (1H, д. д., $J_{\text{SH},3} = 1,2$, $J_{\text{SH},5} = 0,5$ Гц, SH); 7,12 (1H, д. д., $J_{34} = 3,7$, $J_{45} = 5,9$ Гц, 4-Н); 7,23 (1H, д. т., $J_{35} = 1,2$ Гц, 3-Н); 7,94 м. д. (1H, д. д. д., 5-Н).

5-Метилтио-2-селенофентиол (Iб). Гидролизом эфира IIIб, как описано для соединения IIIа, получают продукт Iб. Выход ~100%. Спектр ПМР: 2,50 (3H, с, MeS); 4,75 (1H, с, SH); 7,07 м. д. (2H, с, 3- и 4-H). Найдено, %: C 28,59; H 2,82; S 30,75; Se 37,91. C₅H₆S₂Se. Вычислено, %: C 28,71; H 2,89; S 30,66; Se 37,74.

4-(2-Селениенилтио)тетрагидроселенофен-2-тион (IVа). А. Соединение Ia выдерживают в течение нескольких суток в открытой колбе. Время выдерживания значительно сокращается при добавлении каталитического количества триэтиламина. Выход продукта IVа практически количественный (по данным ПМР).

Б. К тиолу IIIа добавляют стехиометрическое количество воды, затем каплю триэтиламина (последний одновременно выступает в качестве катализатора гидролиза соединения IIIа и последующего автопревращения тиола Ia). Спектр ПМР полученной смеси содержит сигналы продукта IVа: 2,9 (1H, д. д, J_{7,10} = 9,5, J_{9,10} = 18 Гц, 10-H); 3,4 (1H, д. д, J₈₉ = 5,3 Гц, 9-H); 3,7...4,0 (3H, м, 6-, 7- и 8-H); 7,22 (2H, м, 3- и 4-H); 8,15 м. д. (1H, м, 5-H), а также сигнал протонов ГМДС: 0,05 (с, Me₃Si) и триметилсиланола: 0,14 (с, Me₃Si), 1,7 (с, OH). В результате вакуумирования указанной смеси получают тиол IVа. Найдено, %: C 29,48; H 2,43; S 19,83; Se 48,36. C₈H₈S₂Se₂. Вычислено, %: C 29,46; H 2,47; S 19,66; Se 48,41.

4-(2-Селениенилтио)-2-фенилгидразонотетрагидроселенофен (Va). К 1,2 г (0,0051 моль) селенофена Па добавляют 45 мкл (0,0026 моль) воды и 0,23 г (0,0026 моль) фенилгидразина. После прекращения выделения сероводорода (при небольшом разогревании реакционной смеси) получают вязкий продукт Va, который очищают выдерживанием в течение 30 мин в вакууме (1 мм рт. ст.). Выход ~100% (по данным ПМР). Спектр ПМР: 2,8 (1H, д. д, J_{8,10} = 10, J_{9,10} = 15,5 Гц, 10-H); 3,1...3,6 (4H, м, 6-, 7-, 8- и 9-H); 6,1 (1H, с, NH); 6,8...7,2 (6H, м, 3-H и 5H_р); 7,35 (1H, д. д, 4-H); 8,12 м. д. (1H, д. д, 5-H). Найдено, %: C 41,88; H 3,48; S 8,15; Se 39,26. C₁₄H₁₄N₂SSe₂. Вычислено, %: C 42,01; H 3,53; N 7,00; S 8,01; Se 39,45.

4-(5-Метилтио-2-селениенилтио)-2-фенилгидразон-5-(метилтио)-тетрагидроселенофен (Vб). Из тиола Iб аналогично синтезу соединения Va получают продукт Vб, представляющий собой вязкую массу. Выход ~100%. Спектр ПМР (ацетон-D₆): 2,2 (3H, с, 6-MeS); 4,92 (1H, д, 7-H); 3,77 (1H, м, J₈₉ = 6, J_{8,10} = 6,5 Гц, 8-H); 3,42 (1H, д. д, J_{9,10} = 16 Гц, 9-H); 3,00 (1H, д. д, 10-H); 2,58 (3H, с, 5-MeS); 6,7...7,3 (7H, м, 3-H, 4-H и 5H_р); 7,7 м. д. (1H, с, NH). Найдено, %: C 39,07; H 3,61; N 5,51; S 19,60; Se 32,15. C₁₆H₁₈N₂S₃Se₂. Вычислено, %: C 39,02; H 3,68; N 5,69; S 19,53; Se 32,07.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Введенский В. Ю., Зинченко С. В., Шкарупа Т. А., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // ДАН. — 1989. — Т. 305. — С. 624.
2. Введенский В. Ю., Штефан Е. Д., Малюшенко Р. Н., Дерягина Э. Н. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 891.
3. Morel J., Paulmier C., Semard D., Pastour P. // Bull. Soc. chim. France. — 1971. — N 10. — P. 3547.
4. Введенский В. Ю., Зинченко С. В., Штефан Е. Д., Ульянов М. В., Жникин А. Р., Шкарупа Т. А., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // ДАН. — 1991. — Т. 320. — С. 96.
5. Корчевин Н. А., Остроухова М. А., Сухомазова Э. Н., Жникин А. Р., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // ХГС. — 1987. — № 2. — С. 279.
6. Morel J., Paulmier C., Garreau M., Martin G. // Bull. Soc. chim. France. — 1971. — N 12. — P. 4497.