

Б. И. Древко, М. И. Смушкин, В. Г. Харченко

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 4Н-ХАЛЬКОГЕНОПИРАНОВ

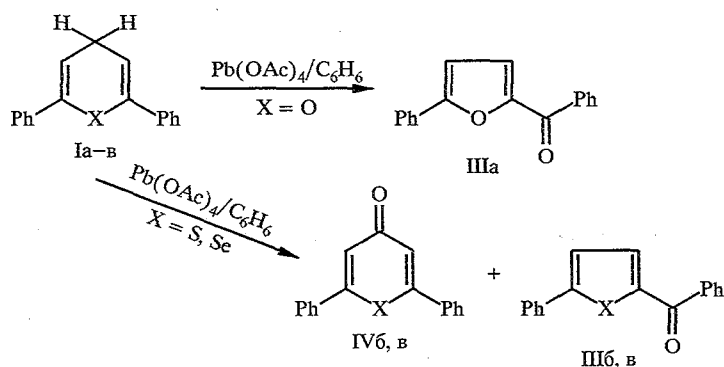
Изучены реакции окисления 4Н-халькогенопиранов и солей халькогенопирилия тетраацетатом свинца. Установлено, что основными продуктами реакции при окислении 2,6-дифенил-4Н-тиопирана и селенопирана являются 2,6-дифенил-4Н-тио(селено)пиран-4-оны, в то время как 2-бензоил-5-фенил(селено)тиофены образуются в виде примесей. Основным продуктом при окислении 2,6-дифенил-4Н-пирана является 2-бензоил-5-фенилфуран. Показано, что 2,4,6-трифенил-4Н-пиран не подвергается окислению перекисью водорода в нейтральной среде, в отличие от своих S- и Se-аналогов, что подтверждает гипотезу об участии гетероатома в процессе окисления.

Не замещенные в положении 4 гетероцикла 2,6-диарил-4Н-селенопираны и -4Н-тиопираны способны подвергаться окислению с образованием соответствующих 4Н-селено- и -тиопиран-4-онов [1—3] или ароилселенофенов и -тиофенов [3—5] в зависимости от окислителя и условий реакции. Для арилзамещенных в положении 4 гетероцикла 4Н-селено- и тиопиранов также была установлена возможность превращения в бензоилселенофены и -тиофены [3—5], а окисление 2,4,6-трифенил-4Н-халькогенопиранов тетраацетатом свинца приводило к образованию 2-бензоил-3,5-дифенилселенофена, тиофена или фурана [5]. Предполагалось, что окисление 4Н-селенопиранов и 4Н-тиопиранов протекает через стадию окисления по гетероатому [3, 5].

С целью выявления особенностей протекания указанных реакций и влияния характера заместителей и гетероатома на направление процессов окисления нами была изучена реакция с тетраацетатом свинца 2,6-дифенил-4Н-пирана (Ia), 2,6-дифенил-4Н-тиопирана (Iб) и 2,6-дифенил-4Н-селенопирана (Iв), которые из-за отсутствия заместителей в положении 4 гетероцикла могут претерпевать превращения по двум указанным выше направлениям [1—3]. Кроме того, чтобы выяснить возможность образования продуктов сужения цикла в процессе окисления тетраацетатом свинца халькогенопирилиевых солей, нами было изучено окисление данным реагентом трифторацетатов 2,4,6-трифенилпирилия (IIa), 2,4,6-трифенилтиопирилия (IIб) и 2,4,6-трифенилселенопирилия (IIв) в условиях, аналогичных условиям окисления соответствующих 4Н-халькогенопиранов [5].

Нами установлено, что при окислении 4Н-пирана Ia тетраацетатом свинца кроме неидентифицированных продуктов глубоких превращений образуется лишь 2-бензоил-5-фенилфуран (IIIa), в то время как основными продуктами окисления в тех же условиях 4Н-тиопирана Iб и 4Н-селенопирана Iв являются соответственно 2,6-дифенил-4Н-тиопиран-4-он (IVб) и 2,6-дифенил-4Н-селенопиран-4-он (IVв), а 2-бензоил-5-фенилтиофен (IIIб) и 2-бензоил-5-фенилселенофен (IIIв) получены с низкими выходами в виде примесей (см. таблицу).

Принимая во внимание, что сужение цикла возможно, если интермедиатом в реакции окисления является соединение с 2Н-пирановой структурой, можно сделать вывод об образовании подобной структуры в ходе окисления 4Н-халькогенопиранов Ia—в. Полученные результаты хорошо согласуются с данными исследования реакций присоединения нуклеофилов к солям халькогенопирилия [6], приводящих к образованию смеси изомеров с 2Н- и 4Н-пирановой структурой. Количество 2Н-изомера в смеси продуктов



I, III, IV a X = O, б X = S, в X = Se

реакции зависело от гетероатома исходной соли и возрастало при переходе от Se к O. Таким образом, оба типа продуктов — IIIa—в и IVб,в, вероятно, образуются при присоединении нуклеофила к интермедиатам — солям халькогенопирилия с последующим окислением образующихся аддуктов, как было предположено нами в работе [5]. Промежуточное образование солей халькогенопирилия в реакциях окисления 4Н-халькогенопиранов тетраацетатом свинца, также предположенное нами в работе [5] и основанное на том, что 4Н-халькогенопираны способны окисляться кислородом воздуха в кислых средах или одноэлектронными окислителями с образованием солей халькогенопирилия [7], было подтверждено экспериментально методом ТСХ.

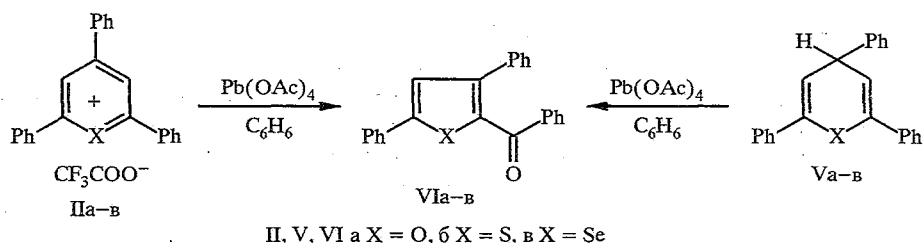
Способность солей халькогенопирилия подвергаться окислению тетраацетатом свинца показана нами при проведении эксперимента по окислению трифторацетатов 2,4,6-трифенилхалькогенопирилия Па—в в условиях, аналогичных условиям окисления соответствующих 4Н-халькогенопиранов (Va—в) [5]. Установлено, что реакции приводят к образованию одних и тех же продуктов — 2-бензоил-3,5-дифенилфурана VIa, 2-бензоил-3,5-дифенилтиофена VIб и 2-бензоил-3,5-дифенилселенофена VIв, причем при окислении солей халькогенопирилия выходы продуктов были выше, чем при окислении 4Н-халькогенопиранов (см. таблицу).

Характеристики продуктов окисления халькогенопиранов
Ia—в, Va—в и халькогенопирилиевых солей Па—в

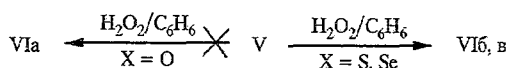
Исходное соединение	Окислитель	Продукт	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
Ia	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$	IIIa*	95...96	28
Iб	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$	IIIб ^{2*} , IVб	124...126, 128...130	6, 43
Iв	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$	IIIв, IVв	136...138, 145...147	8, 46
IIa (Va)	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$	VIa	108...110	86 (58)
IIб (Vб)	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$	VIб	96...98	55 (37)
IIв (Vв)	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$	VIв	111...113	74 (69)
Vб	H_2O_2	VIб	95...97	26
Vв	H_2O_2	VIв	109...112	27 [3]

* Найдено, %: C 82,46, H 4,80. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 82,25, H 4,87.
ИК спектр: 1640 см^{-1} (C=O). Спектр ПМР (CDCl_3): 6,83 (1H, д, $J = 3,8$ Гц, 4-Н), 7,30...8,08 (11H, м, 3-Н + два Ph).

*2 Найдено, %: C 77,65, H 4,54. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}$. Вычислено, %: C 77,24, H 4,57.
ИК спектр: 1624 см^{-1} (C=O). Спектр ПМР (CDCl_3): 7,32...7,95 (12H, м, 3-Н + 4-Н + два Ph).



Известно, что окисление 4Н-пиранов в кислых средах ведет к образованию солей пирилия. Подобный процесс протекает и при окислении 4Н-пиранов тетраацетатом свинца [5]. Ранее, изучая реакции окисления 4Н-селенопиранов в нейтральных средах, мы показали, что при окислении 2,4,6-трифенил-4Н-селенопирана Vв перекисью водорода в бензоле образуется соответствующий 2-бензоил-3,5-дифенилселенофен VIв [3]. Было высказано предположение, что интермедиатом в данной реакции является 1-оксид 4Н-селенопирана. Исходя из этого предположения пиран Va не должен подвергаться окислению в подобных условиях, а тиопиран Vб должен окисляться перекисью водорода в бензоле до 2-бензоил-3,5-дифенил-тиофена VIб, что и было подтверждено экспериментально: тиофен VIб образуется в ходе окисления в данных условиях (наряду с продуктами глубоких превращений) и был выделен из реакционной смеси с выходом 26% (см. таблицу), а пиран Va не подвергался окислению в данных условиях в течение 30 суток.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 4Н-халькогенопираны были синтезированы по известным методикам [8] (Ia), [9] (Iб, Iв, Vб), [10] (Va). Соли халькогенопирилия IIa—в были синтезированы по методике [11]. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Varian FT-80A. Растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на спектрофотометре Specord M-80 в вазелиновом масле и гексахлорбутadiене. Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюенты — смеси гексана, эфира и хлороформа, 3 : 1 : 1 и ацетонитрила и хлороформа, 3 : 1 (по объему). Проявитель — пары йода.

Полученные соединения IIIв, IVб, в, VIa—в, по данным ТСХ, ^1H ЯМР и ИК спектров, идентичны соединениям, полученным и описанным в [1—5]. Выходы продуктов и их температуры плавления приведены в таблице.

Окисление 2,6-дифенил-4Н-халькогенопиранов (Ia—в) тетраацетатом свинца. Тетраацетат свинца (3,318 г, 7,5 ммоль) добавляют при перемешивании к раствору 4Н-халькогенопирана (3 ммоль) в 20 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают при температуре 20 °С в течение 24 ч, после чего добавляют еще 0,332 г (0,75 ммоль) тетраацетата свинца. Реакционную смесь перемешивают 6 ч, выливают в 100 мл дихлорметана, промывают дистиллированной водой (3 × 100 мл), отфильтровывают от взвеси диоксида свинца и сушат безводным сульфатом натрия. Остаток разделяют методом колоночной хроматографии на колонке с Silicagel L 100/150 (1 × 20 см). Элюенты гексан—эфир, 10 : 1, 5 : 1, 2 : 1, эфир, хлороформ.

Окисление трифторацетатов 2,4,6-трифенилхалькогенопирилия (IIa—в) тетраацетатом свинца. Смесь тетраацетата свинца (0,831 г, 1,875 ммоль) и соли халькогенопирилия (1,5 ммоль) в 20 мл бензола перемешивают при 20 °С в течение 24 ч, после чего выливают в 100 мл дихлорметана, промывают дистиллированной водой (3 × 100 мл), отделяют слой дихлорметана,

сушат безводным сульфатом натрия. Остаток после удаления растворителя при окислении солей VIa, в представляет собой бесцветные кристаллы соединений VIa, в , которые промывают небольшим количеством гексана. При окислении соли IIб остаток представляет собой масло, при рапировании которого в смеси гексан—эфир, 5 : 1, кристаллизуется тиофен VIб .

Окисление 2,4,6-трифенил-4Н-халькогенопиранов (Vб, в) перекисью водорода. К раствору 1 ммоль 4Н-халькогенопирана в 10 мл бензола добавляют 10 мл 30% перекиси водорода и интенсивно перемешивают до исчезновения тиопирана по ТСХ. Бензольный слой отделяют, сушат безводным сульфатом натрия, упаривают растворитель. Остаток разделяют методом колоночной хроматографии на колонке с Silicagel L 100/150 (1×20 см), элюент гексан—эфир, 10 : 1. При окислении 4Н-пирана Va через 30 сут не наблюдается образования заметных количеств каких-либо продуктов реакции. Реакционная смесь представляет собой раствор исходного 4Н-пирана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плотников А. М., Шебалдова А. Д., Харченко В. Г. // ХГС. — 1985. — № 11. — С. 1489.
2. Петраков С. Н., Древо Б. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1991. — № 7. — С. 996.
3. Древо Б. И., Смушкин М. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 24.
4. Древо Б. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 6. — С. 767.
5. Древо Б. И., Смушкин М. И., Харченко В. Г. // ЖОрХ. — 1995. — № 9. — С. 1437.
6. Древо Б. И., Петраков С. Н., Фоменко Л. А., Жуков О. И., Смушкин М. И., Древо Е. В., Харченко В. Г. // ЖОрХ. — 1994. — № 1. — С. 115.
7. Харченко В. Г., Чалая С. Н. Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения. — Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1987. — 160 с.
8. Кривун С. В., Дорофеев Г. Н., Ковальский А. С. // ХГС. — 1970. — № 6. — С. 737.
9. А. с. 1167184 СССР / Харченко В. Г., Древо Б. И. // Б. И. — 1985. — № 26.
10. Блинохватов А. Ф., Марковцева О. В., Николаева М. Н. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 320.
11. А. с. 1447824 СССР / Древо Б. И., Юдович Л. М., Харченко В. Г. // Б. И. — 1988. — № 48.