

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

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 4Н-ХАЛЬКОГЕНОПИРАНОВ

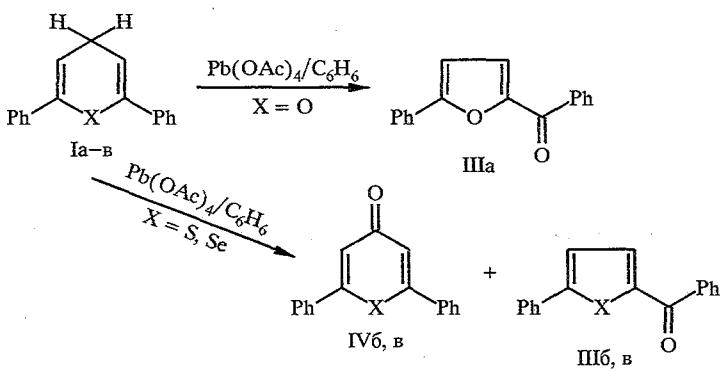
Изучены реакции окисления 4Н-халькогенопиранов и солей халькогено-пирилия тетраацетатом свинца. Установлено, что основными продуктами реакции при окислении 2,6-дифенил-4Н-тиопирана и селенопирана являются 2,6-дифенил-4Н-тио(селено)пиран-4-оны, в то время как 2-бензоил-5-фенил(селено)тиофены образуются 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-селено-пираны и -4Н-тиопираны способны подвергаться окислению с образованием соответствующих 4Н-селено- и -тиопиран-4-онов [1—3] или ароилсelenофенов 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 бензоилсelenофены и -тиофены [3—5], а окисление 2,4,6-трифенил-4Н-халькогенопиранов тетраацетатом свинца приводило к образованию 2-бензоил-3,5-дифенилсelenофена, -тиофена или фурана [5]. Предполагалось, что окисление 4Н-селено- 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 (Ib) и 2,6-дифенил-4Н-селенопирана (Ib), 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 (IIb) и 2,4,6-трифенилсelenопирилия (IIb) 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 Ib и 4Н-селено-пирана Ib являются соответственно 2,6-дифенил-4Н-тиопиран-4-он (IVb) и 2,6-дифенил-4Н-селено-пиран-4-он (IVb), а 2-бензоил-5-фенилтиофен (IIIb) и 2-бензоил-5-фенилсelenофен (IIIb) 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—b. 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, b X = S, v X = Se

реакции зависело от гетероатома исходной соли и возрастало при переходе от Se к O. Таким образом, оба типа продуктов — IIIa—v и IVb,v, вероятно, образуются при присоединении нуклеофилла 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 предложенное 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 IIa—v в условиях, аналогичных условиям окисления соответствующих 4Н-халькогенопиранов (Va—v) [5]. Установлено, что реакции приводят к образованию одних и тех же продуктов — 2-бензоил-3,5-дифенилфурана VIa, 2-бензоил-3,5-дифенилтиофена VIb и 2-бензоил-3,5-дифенилселенофена VIv, причем при окислении солей халькогенопирилия выходы продуктов были выше, чем при окислении 4Н-халькогенопиранов (см. таблицу).

Характеристики продуктов окисления халькогенопиранов
Ia—v, Va—v и халькогенопирилиевых солей IIa—v

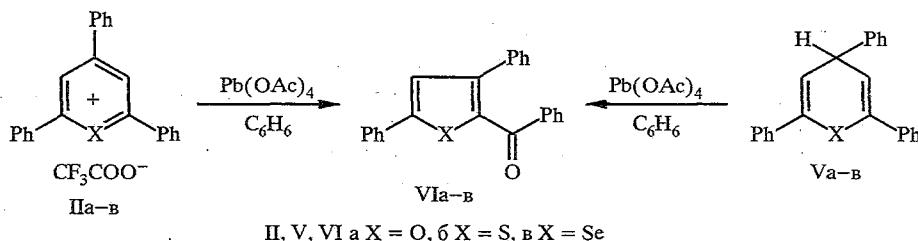
Исходное соединение	Окислитель	Продукт	T _{пл} , °C	Выход, %
Ia	Pb(OCOCH ₃) ₄	IIIa*	95...96	28
IIb	Pb(OCOCH ₃) ₄	IIIb ^{2*} , IVb	124...126, 128...130	6, 43
IIv	Pb(OCOCH ₃) ₄	IIIb, IVb	136...138, 145...147	8, 46
Va (Va)	Pb(OCOCH ₃) ₄	VIa	108...110	86 (58)
VIb (Vb)	Pb(OCOCH ₃) ₄	VIb	96...98	55 (37)
VIv (Vb)	Pb(OCOCH ₃) ₄	VIb	111...113	74 (69)
VIb	H ₂ O ₂	VIb	95...97	26
VIv	H ₂ O ₂	VIb	109...112	27 [3]

* Найдено, %: C 82,46, H 4,80. C₁₇H₁₂O₂. Вычислено, %: C 82,25, H 4,87.

ИК спектр: 1640 cm⁻¹ (C=O). Спектр ПМР (CDCl₃): 6,83 (1H, д, J = 3,8 Гц, 4-H), 7,30...8,08 (11H, м, 3-H + два Ph).

^{2*} Найдено, %: C 77,65, H 4,54. C₁₇H₁₂OS. Вычислено, %: C 77,24, H 4,57.

ИК спектр: 1624 cm⁻¹ (C=O). Спектр ПМР (CDCl₃): 7,32...7,95 (12H, м, 3-H + 4-H + 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 V_b перекисью водорода в бензole образуется соответствующий 2-бензоил-3,5-дифенилсelenофен VI_b [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 V_b должен окисляться перекисью водорода в бензole до 2-бензоил-3,5-дифенилтиофена VI_b, что и было подтверждено экспериментально: тиофен VI_b 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] (Ib, Iв, V_b), [10] (Va). Соли халькогенопирилия Ia—v были синтезированы по методике [11]. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Varian FT-80A. Растворитель CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на спектрофотометре Specord M-80 в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене. Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Элюенты — смеси гексана, эфира и хлороформа, 3 : 1 : 1 ацетонитрила и хлороформа, 3 : 1 (по объему). Проявитель — пары йода.

Полученные соединения IV_b, IV_b, V_a, V_b, 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—v) 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 °C 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 колончной 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 (Ia—v) тетраацетатом свинца. Смесь тетраацетата свинца (0,831 г, 1,875 ммоль) и соли халькогенопирилия (1,5 ммоль) в 20 мл бензола перемешивают при 20 °C 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 $\text{Pa}_{\text{a},\text{b}}$ представляет собой бесцветные кристаллы соединений $\text{VIa}_{\text{a},\text{b}}$, которые промывают небольшим количеством гексана. При окислении соли IIb остаток представляет собой масло, при растирании которого в смеси гексан—эфир, 5 : 1, кристаллизуется тиофен VIb .

Окисление 2,4,6-трифенил-4Н-халькогенопиранов ($\text{Vb}_{\text{a},\text{b}}$) 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., Древко Б. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1991. — № 7. — С. 996.
3. Древко Б. И., Смушкин М. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 24.
4. Древко Б. И., Фоменко Л. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 6. — С. 767.
5. Древко Б. И., Смушкин М. И., Харченко В. Г. // ЖОрХ. — 1995. — № 9. — С. 1437.
6. Древко Б. И., Петраков С. Н., Фоменко Л. А., Жуков О. И., Смушкин М. И., Древко 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., Дорофеенко Г. Н., Ковалевский А. С. // ХГС. — 1970. — № 6. — С. 737.
9. А. с. 1167184 СССР / Харченко В. Г., Древко 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 / Древко Б. И., Юдович Л. М., Харченко В. Г. // Б. И. — 1988. — № 48.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410071

Поступило в редакцию 06.03.96