

О. Я. Нейланд, В. Ж. Тилика, А. С. Эджина

ПИРИМИДОТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНЫ

2. ТРИМЕТИЛСИЛИЛИРОВАНИЕ

5,7-ДИОКСО(4Н,6Н)-1,3-ДИТИОЛО[4,5-*d*]ПИРИМИДИНСЕЛЕНОНА-2
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТА СИЛИЛИРОВАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА
2,4-ДИОКСОПИРИМИДОТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВ

Триметилсилилирование 5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидо-селенона-2 бис(триметилсилил)ацетамидом позволяет провести реакцию получения производных пириимидотетраятифульвалена в растворе бензола и повышает выход целевых соединений по сравнению с реакцией несиллированного селенона в растворе ДМФА. Промежуточные 2,4-бис(триметилсилокси)пириимидотетраятифульвалены чувствительны к гидролизу. Получено ранее не описанное соединение [2,4-диоксо(1Н,3Н)пириимидо]ди(метилтио)тетраятифульвален. Исследованы редокс-свойства полученных соединений методом циклической вольтамперометрии.

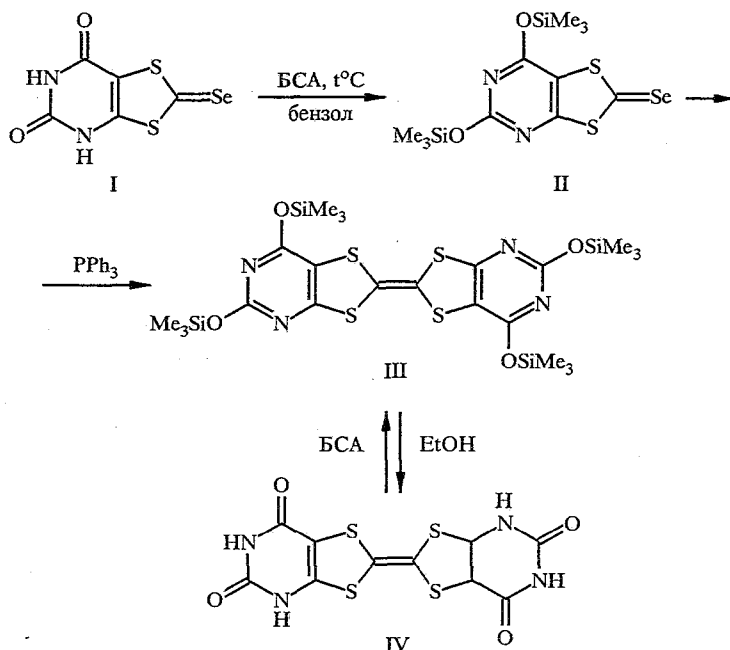
В предыдущей работе [1] нами было показано, что из 5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пириимидинселенона-2 (I) и замещенных 1,3-дитиолселенонов-2 в присутствии трифенилфосфина в растворе ДМФА получают тетраятифульвалены нового типа — 2,4-диоксопириимидотетраятифульвалены с весьма умеренным выходом (20...30%). Цель данной работы — усовершенствовать метод синтеза для достижения более высоких выходов. Мы руководствовались мыслью, что реакцию лучше провести в неполярном растворителе, поэтому исходный селенон I необходимо привести в более растворимое состояние. Это, предположительно, возможно путем силилирования урацильного фрагмента селенона I.

Для триметилсилилирования производных урацила обычно применяется гексаметилдисилазан или смесь гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана [2, 3]. Селенон I при кипячении с гексаметилдисилазаном растворяется и при охлаждении раствора выделяются красные иглы предполагаемого 5,7-бис(триметилсилокси)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пириимидинселенона-2 (II), однако в этих условиях (150 °С) происходит частичное разложение с выделением селена, поэтому для получения II выгоднее применять бис(триметилсилил)ацетамид, который является более активным силилирующим агентом [4] и реагирует с I в бензоле или толуоле при 60...70 °С, а в ацетонитриле — уже при комнатной температуре. Нерастворимый в бензоле селенон I в присутствии бис(триметилсилил)ацетамиды при нагревании образует оранжево-красный раствор, из которого можно выделить кристаллический селенон II. Вещество чувствительно к атмосферной влаге, на воздухе гидролизуется в течение нескольких минут, поэтому в его ИК спектре всегда наблюдается поглощение карбонильных групп селенона I.

Для синтеза 2,4-диоксопириимидотетраятифульваленов мы использовали бензольный раствор селенона II без выделения его в кристаллическом виде, допуская при этом, что небольшой избыток силилирующего реагента не помешает реакции димеризации селенонов.

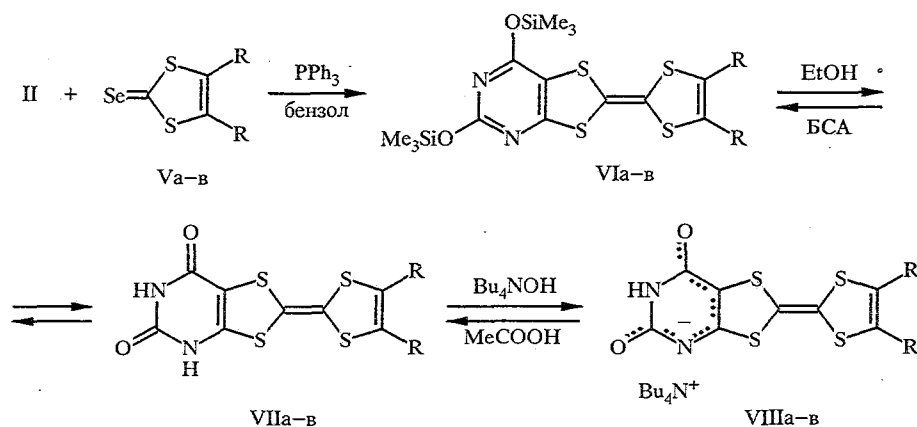
Димеризация силилированного селенона II происходит в растворе бензола в присутствии трифенилфосфина с образованием бис[2,4-ди(триметилсилокси)пириимидо]тетраятифульвалена (III), который легко гидролизуется при добавлении спирта: осаждается нерастворимый бис[2,4-диоксо(1Н,3Н)пириимидо]тетраятифульвален (IV) с выходом 56%. Очистку

вещества удобно осуществлять через его тетрабутиламмониевую соль соединения IV, выход при этом, считая на селенон I, составляет около 40%, что в два раза выше по сравнению с предложенным ранее вариантом [1].



На этом примере явно видны преимущества метода силилирования.

Реакция силилированного селенона II была проведена также с тремя замещенными 1,3-дитиолселенонами-2 с целью получения несимметричных тетрафлуорваленов. Особенно удачно реакция прошла с 4,5-диметил-1,3-дитиолселеноном-2 (Va).



V—VIII a R = Me, б R = SMe, в RR = SCH₂CH₂S

Выход неочищенного [2,4-диоксо(1H,3H)пиримидо]диметилтетрафлуорвалена (VIIa) составил 65...70%, очищенного через тетрабутиламмониевую соль — 50% (выход по методу [1] составил 30%).

Реакция с 4,5-ди(метилтио)-1,3-дитиолселеноном-2 (Vб) дала новое соединение — [2,4-диоксо(1H,3H)пиримидо]ди(метилтио)тетрафлуорвален (VIIб), выход которого после очистки составил 24%, считая на селенон I. Необходимо отметить, что, проводя реакцию по методу [1], соединение

Данные циклической вольтамперометрии производных
2,4-диоксо(1Н,3Н)пиримидотетрагидрофульваленов в растворе ацетонитрила

Соединение	Первый цикл		Второй цикл	
	$E_{ок}^1/E_{восст}$	$E_{ок}^2/E_{восст}$	$E_{ок}^1/E_{восст}$	$E_{ок}^2/E_{восст}$
VIIб	0,7 / 0,63	0,98 / 0,83	0,7 / 0,63	0,98 / 0,83
1-Метил [1]	0,7 / 0,61	0,99 / 0,87	0,7 / 0,61	0,99 / 0,87
VIa	0,58; 0,77 / 0,55	0,94 / 0,84	0,74 / 0,55	0,94 / 0,84
С безводным фоновым электролитом $Bu_4N^+ ClO_4^-$	0,6; 0,8 / 0,52	0,98 / 0,82	0,8 / 0,52	0,98 / 0,82
III	0,8 / 0,55	1,05 / 0,81	0,77 / 0,55	1,03 / 0,81
С безводным фоновым электролитом $Bu_4N^+ ClO_4^-$	0,6; 0,75 / 0,57	0,98 / 0,85	0,75 / 0,57	0,98 / 0,85

VIIб в чистом виде получить не удалось. Реакция с этилендитио-1,3-дитиоселеноном-2 в растворе бензола дала [2,4-диоксо(1Н,3Н)пиримидо]этилендитиотетрагидрофульвален (VIIб), который выделяется из раствора с выходом около 30%. После очистки через тетрабутиламмониевую соль выход соединения VII составляет около 20%. В этом случае не удалось достичь повышения выхода по сравнению с прежним методом [1].

В описанных выше реакциях в качестве промежуточных продуктов образуются триметилсилилированные тетрагидрофульвалены III и VI. Их можно получить в чистом виде, используя реакцию триметилсилилирования тетрагидрофульваленов IV и VII при помощи бис(триметилсилил)ацетамида или гексаметилдисилазана. Вещества III и VIa представляют собой оранжевые игольчатые кристаллы, они более стабильны, чем силилированный селенон II, могут быть перекристаллизованы из гексана и охарактеризованы ИК спектрами, в которых не наблюдается поглощение карбонильных групп урацильного фрагмента. Но при соприкосновении с атмосферной влагой постепенный гидролиз все-таки осуществляется, и в течение 15...20 ч на воздухе силилированные тетрагидрофульвалены полностью превращаются в исходные тетрагидрофульвалены. Процесс гидролиза в растворах, если растворитель содержит следы влаги, идет быстро. Из-за этого, по-видимому, не удалось получить ясно интерпретируемые циклические вольтамперограммы силилированных тетрагидрофульваленов.

Для характеристики редокс-свойств новых тетрагидрофульваленов были сняты циклические вольтамперограммы в растворе ацетонитрила (таблица). Новый тетрагидрофульвален VIIб характеризуется таким же потенциалом окисления, как и VIIa, т. е. метилтиогруппы оказывают такой же эффект, что и метильные. Трудно интерпретируемые результаты, полученные для триметилсилилированных тетрагидрофульваленов, — циклические вольтамперограммы, которые меняются при переходе от первого цикла ко второму и зависят от присутствия влаги в электролите, — можно объяснить частичным или полным гидролизом вещества в растворе или на электроде. Можно заключить, что полностью силилированные тетрагидрофульвалены окисляются легче самих тетрагидрофульваленов (~0,6 В), но быстрый гидролиз и отщепление триметилсилильных групп повышают потенциал окисления. Так как гидролиз идет ступенчато, то на электроде можно ожидать появления и моносилильного производного. Поэтому для точной характеристики редокс-свойств силилированных тетрагидрофульваленов необходимо применять особую методику, полностью исключающую возможность гидролиза.

Триметилсилилирование 2,4-диоксопиримидотетрагидрофульваленов может служить хорошим способом превращения этих малорастворимых соединений в растворимую форму даже в малополярных растворителях. Легкий гидролиз сильной группы делает возможным получение покрытий и композитов, содержащих 2,4-диоксопиримидотетрагидрофульвалены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Spesord M-80 в суспензии вазелинового масла, спектры ПМР получены на приборе Bruker WH-90, внутренний стандарт ТМС. Циклические вольтамперограммы сняты на потенциостате ПИ-60-1 по трехэлектродной схеме. Рабочий электрод — стеклографит (0,27 см²), электрод сравнения — Ag/AgCl, скорость развертки потенциала 200 мВ/с.

Бис[2,4-ди(триметилсилилокси)пиримидо]тетрагидрофульвален (III, C₁₈H₃₆N₄O₄S₄Si₄). К 0,16 г (0,43 ммоль) тетрагидрофульвалена IV добавляют 0,45 мл (2 ммоль) бис(триметилсилил)ацетамида, 3 мл гептана и кипятят 5 мин. После охлаждения раствора выпавший осадок отфильтровывают, промывают гексаном. Получают III в виде оранжевых игл. Выход 0,21 г (80%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 850, 956, 1004, 1048, 1144, 1246, 1308, 1524, 1540.

Бис[2,4-диоксо(1Н,3Н)пиримидо]тетрагидрофульвален (IV, C₁₀H₄N₄O₄S₄). В 5 мл бензола суспендируют 1,06 г (4 ммоль) селенона I, добавляют 1,85 мл (8 ммоль) бис(триметилсилил)ацетамида и кипятят до растворения селенона I (1...2 мин). Раствор охлаждают до 20 °С, добавляют раствор 2,0 г (8 ммоль) трифенилфосфина в 10 мл бензола. Смесь нагревают до 60 °С и оставляют при 20 °С на 12 ч. Фильтруют и к фильтрату добавляют 20 мл этанола. Выпавший осадок (0,93 г) отфильтровывают, промывают бензолом, затем суспендируют в 10 мл этанола и добавляют 10 мл (4 ммоль) 10% водного раствора тетрабутиламмония гидроксида, нагревают до 60 °С, фильтруют. Фильтрат разбавляют водой. Полученную тетрабутиламмониевую соль (0,9 г, 54%) тетрагидрофульвалена IV кристаллизуют из ацетонитрила, растворяют в этаноле и добавляют 2 мл уксусной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают. Получают 0,3 г (41%) IV [1].

[2,4-Бис(триметилсилилокси)пиримидо]диметилтетрагидрофульвален (VIa, C₁₆H₂₄N₂O₂S₄Si₂). Кипятят 0,32 г VIIIa в 5 мл гексаметилдисульфата 40 мин, горячий раствор фильтруют. После охлаждения полученный осадок кристаллизуют из гексана. Получают 0,4 г (87%) VIa в виде оранжевых мелких игл. ИК спектр, ν , см⁻¹: 850, 958, 1004, 1050, 1146, 1244, 1310, 1540.

[2,4-Диоксо(1Н,3Н)пиримидо]диметилтетрагидрофульвален (VIIa, C₁₀H₈N₂O₂S₄). К суспензии 2,65 г (1 ммоль) селенона I в 15 мл бензола добавляют 2,7 мл (1,2 ммоль) бис(триметилсилил)ацетамида и смесь нагревают при 60 °С 5 мин, охлаждают до 20 °С и добавляют раствор 3,5 г (2 ммоль) Va в 30 мл бензола и затем раствор 15,7 г (6 ммоль) трифенилфосфина в 35 мл бензола. Смесь оставляют при 20 °С на 24 ч, фильтруют, к фильтрату добавляют 20 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом. Остаток (4,0 г) суспендируют в 20 мл ДМФА, добавляют 26 мл 10% водного раствора гидроксида тетрабутиламмония, нагревают до 60 °С и фильтруют. Фильтрат разбавляют водой. Полученную тетрабутиламмониевую соль VIIa (3,5 г, 63%) кристаллизуют из ацетонитрила (получают 3,3 г), растворяют в 40 мл этанола и добавляют 5 мл уксусной кислоты. Осадок фильтруют. Получают 1,6 г (50%) VIIa [1].

[2,4-Диоксо(1Н,3Н)пиримидо]ди(метилтио)тетрагидрофульвален (VIIIб, C₁₀H₈N₂O₂S₆). Суспендируют в 5 мл бензола 0,35 г (1,3 ммоль) селенона I, добавляют 0,67 мл (3 ммоль) бис(триметилсилил)ацетамида и кипятят до растворения селенона I (~2 мин). Раствор охлаждают до 20 °С, добавляют раствор 0,63 г (2,3 ммоль) селенона Vб в 5 мл бензола и затем раствор 1,9 г (7,2 ммоль) трифенилфосфина в 5 мл бензола. Смесь нагревают до 50 °С и оставляют при 20 °С на 24 ч, фильтруют, к фильтрату добавляют 5 мл этанола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом. Остаток суспендируют в 5 мл ацетонитрила, добавляют 1,3 мл 10% водного раствора гидроксида тетрабутиламмония, нагревают до 60 °С и фильтруют. Фильтрат разбавляют водой и осадок кристаллизуют из ацетонитрила. Получают 0,2 г (25%) VIIIб, оранжевые кристаллы с T_{пл} 141...142 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1618, 2875, 2960, 3100, 3400. Спектр ПМР, δ (CDCl₃): 1,00 (12H, т, -ССН₃), 1,3...1,8 (16H, м, С—CH₂—С), 2,41 (6H, с, -SCH₃), 3,20 (8H, м, NCH₂-), 8,4 (1H, с, -NH). VIIIб растворяют в ацетонитриле, добавляют 1 мл уксусной кислоты. Получают 0,12 г (24%, считая на I) VIIIб, желто-оранжевые кристаллы с T_{пл} > 260 °С. ИК спектр,

ν , cm^{-1} : 1576, 1644, 1720, 2800...3120. Спектр ПМР, δ (ДМСО- D_6): 2,44 (6H, с, $-\text{CH}_3$), 11,42 (1H, с, $-\text{N}^1\text{H}$), 11,90 (1H, с, $-\text{N}^3\text{H}$). ЦВА, В: $E_{\text{ок}}^1 = 0,7$, $E_{\text{ок}}^2 = 0,98$, $E_{\text{восст}}^1 = 0,83$, $E_{\text{восст}}^2 = 0,63$.

[2,4-Диоксо(1H,3H)пиримидо]этилендитиотетратиафульвален (VIIв, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_6$). Суспендируют в 30 мл бензола 1,72 г (6,5 ммоль) селенена I, добавляют 1,46 мл (6,5 ммоль) бис(триметилсилил)ацетамида и кипятят до растворения селенена I (~5 мин). К охлажденному раствору добавляют раствор 3,1 г (11,4 ммоль) этилендитиоселенена Vв в 150 мл бензола и затем раствор 9,4 г (36 ммоль) трифенилфосфина в 40 мл бензола. Смесь перемешивают 1 ч при 20 °С, затем нагревают до 50 °С и оставляют при 20 °С на 12 ч. Фильтруют, к фильтрату добавляют 50 мл этанола и 10 мл уксусной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом. Получают 0,7 г (28,5%) тетраиафульвалена VIIв в виде оранжевых кристаллов. Для очистки вещество суспендируют в 10 мл этанола, добавляют 5 мл 10% водного раствора гидроксида тетрабутиламония и фильтруют. К фильтрату добавляют 2 мл уксусной кислоты, выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом. Получают 0,4 г (16%) тетраиафульвалена VIIв [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нейланд О. Я., Тилика В. Ж., Эджиня А. С. // ХГС. — 1992. — № 8. — С. 1122.
2. Ochi K., Miyamoto K., Miura Y., Mitsui H., Matsunaga I. // Chem. Pharm. Bull. — 1985. — Vol. 33(4). — P. 1703.
3. Толстиков Г. А., Шарипова Ф. В., Балтица Л. А., Спирихин Л. В. // ХГС. — 1990. — № 9. — С. 1235.
4. Klebe J. F., Finkbeiner H., White D. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1966. — Vol. 88. — P. 3390.