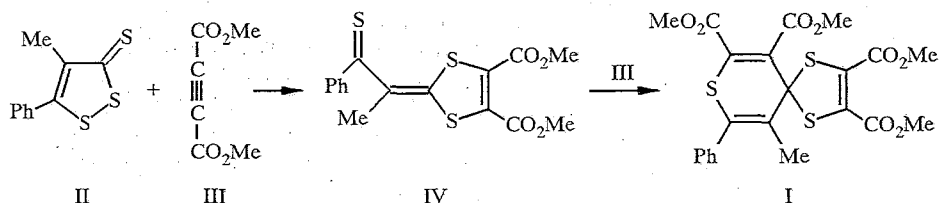


В. Н. Дрозд, И. В. Магедов, Д. С. Юфит, Ю. Т. Стручков

ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ К 3Н-1,2-ДИТИОЛ-3-ТИОНАМ.
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
2,3,4',5'-ТЕТРАМЕТОКСИКАРБОНИЛ-5-МЕТИЛ-6-ФЕНИЛТИО-
ПИРАН-4-СПИРО-2'-(1,3-ДИТИОЛА)

При взаимодействии 4-метил-5-фенил-3Н-1,2-дителиол-3-тиона с диметилацетилендикарбоксилатом получен 2,3,4',5'-тетраметоксикарбонил-5-метил-6-фенилтиопиран-4-спиро-2'-(1,3-дителиол), строение которого доказано рентгеноструктурным методом.

В продолжение изучения спироциклических структур, у которых спироциклический атом связан с несколькими атомами серы [1], мы синтезировали 2,3,4',5'-тетраметоксикарбонил-5-метил-6-фенилтиопиран-4-спиро-2'-(1,3-дителиол) (I) в результате двустадийного взаимодействия 4-метил-5-фенил-3Н-1,2-дителиол-3-тиона (II) с диметилацетилендикарбоксилатом (III).



Первая стадия, согласно классификации Зефирова и Трача [2], представляет собой реакцию [2'+(1,5)]-сигматропного присоединения. Образующийся на этой стадии темно-зеленый аддукт, 4,5-диметоксикарбонил-2-(α -тиобензилэтилиден)-1,3-дителиол (IV), описанный нами ранее [3], легко реагирует далее со второй молекулой эфира III по схеме гетеро-[4+2]-циклоприсоединения [4—6], давая светло-желтый спираи I.

Строение соединения I однозначно доказано рентгеноструктурным исследованием*.

В кристалле содержатся две кристаллографически независимые молекулы соединения I, различающиеся ориентацией заместителей в шестичленном гетероцикле. На рис. 1 показаны общий вид и нумерация атомов одной из независимых молекул, а на рис. 2 — обе молекулы, совмещенные с наложением фрагментов C(4)C(5)S(3)C(6)C(7). На рис. 2 хорошо видно, что в независимых молекулах соединения I различна ориентация фенильных колец (торсионные углы S(3)C(5)C(13)C(14) равны 99,5 и 87,5°) и метоксикарбонильных групп у атома C(7) (торсионные углы C(1)C(7)C(21)O(7) — 74,4 и -99,7°). Несколько различна и ориентация пятичленных гетероциклов по отношению к спироузлу: торсионные углы C(6)C(7)C(1)S(1) и C(7)C(1)S(1)C(2) равны соответственно 118,1 и 106,5° в одной молекуле и 109,2 и 125,3° в другой. Остальные геометрические характеристики обеих молекул достаточно близки, поэтому при дальнейшем обсуждении длин связей и валентных углов будут использованы средние по двум молекулам значения.

* Использованная при описании структуры нумерация атомов отличается от номенклатурной.

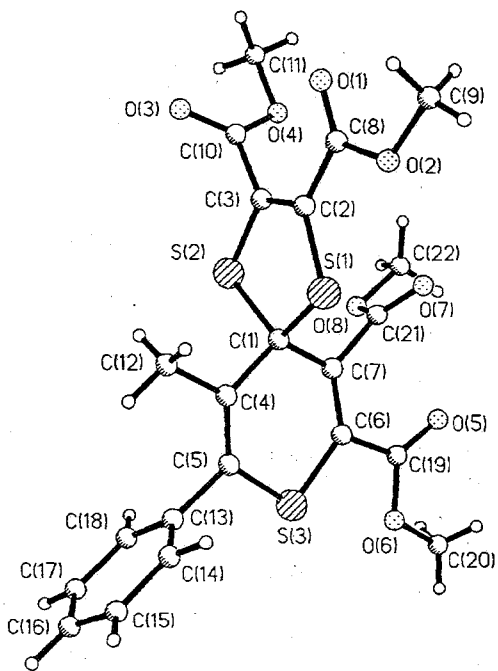


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов в одной из независимых молекул соединения I

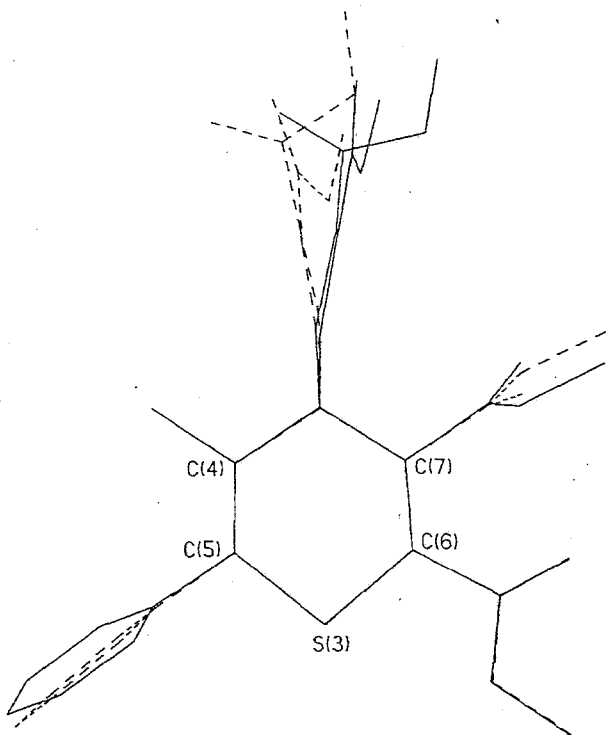


Рис. 2. Две независимые молекулы соединения I, совмещенные фрагментами S(3)C(4)C(5)C(6)C(7)

Т а б л и ц а 1

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы U
($\text{\AA} \times 10^3$) неводородных атомов в структуре I

Атом	x	y	z	U
1	2	3	4	5
S(1)	1101(1)	7226(1)	1417(1)	25(1)
S(2)	1240(1)	5709(1)	2169(1)	30(1)
S(3)	4529(1)	6649(1)	2224(1)	26(1)
O(1)	-1833(3)	6641(2)	882(2)	46(1)
O(2)	-875(2)	7590(2)	578(1)	33(1)
O(3)	-1247(3)	5441(2)	2171(2)	71(2)
O(4)	-986(2)	4922(2)	1229(1)	35(1)
O(5)	3825(3)	5586(2)	520(2)	58(2)
O(6)	5248(3)	5961(2)	1251(1)	38(1)
O(7)	1520(3)	5982(2)	369(1)	46(1)
O(8)	2179(3)	4932(2)	967(1)	45(1)
C(1)	2035(3)	6505(2)	1907(2)	20(1)
C(2)	-21(3)	6658(2)	1340(2)	22(1)
C(3)	49(3)	5982(2)	1676(2)	25(2)
C(4)	2659(4)	6897(2)	2549(2)	24(2)
C(5)	3683(3)	6940(2)	2709(2)	21(2)
C(6)	3691(4)	6206(2)	1544(2)	22(2)
C(7)	2671(4)	6152(2)	1457(2)	24(2)
C(8)	-1013(4)	6948(2)	922(2)	26(2)
C(9)	-1799(4)	7887(3)	121(2)	42(2)
C(10)	-821(4)	5436(2)	1719(2)	32(2)
C(11)	-1776(4)	4343(3)	1255(3)	43(2)
C(12)	2010(4)	7214(3)	3004(2)	35(2)
C(13)	4303(3)	7257(2)	3364(2)	20(1)
C(14)	4439(4)	8052(2)	3480(2)	35(2)
C(15)	5064(4)	8311(3)	4079(2)	43(2)
C(16)	5546(4)	7792(3)	4562(2)	38(2)
C(17)	5409(4)	7004(2)	4454(2)	36(2)
C(18)	4796(4)	6739(2)	3854(2)	28(2)
C(19)	4238(4)	5873(2)	1048(2)	26(2)
C(20)	5890(5)	5615(3)	852(3)	44(2)
C(21)	2050(4)	5694(2)	859(2)	28(2)
C(22)	1725(6)	4450(3)	386(3)	62(3)
S(1')	-6087(1)	-8282(1)	-1388(1)	24(1)
S(2')	-6244(1)	-9737(1)	-2225(1)	29(1)
S(3')	-9466(1)	-8552(1)	-2206(1)	27(1)
O(1')	-3135(3)	-8515(2)	-1318(2)	42(1)
O(2')	-4054(2)	-7891(2)	-679(1)	31(1)
O(3')	-3975(3)	-9676(2)	-2669(2)	53(1)
O(4')	-3712(2)	-10260(1)	-1665(1)	29(1)
O(5')	-8885(3)	-9780(2)	-585(1)	41(1)
O(6')	-10279(2)	-9305(2)	-1299(1)	30(1)
O(7')	-7320(3)	-10609(2)	-1129(1)	43(1)
O(8')	-6654(2)	-9613(2)	-461(1)	33(1)
C(1')	-7031(3)	-8950(2)	-1954(2)	21(2)
C(2')	-4951(3)	-8688(2)	-1533(2)	23(2)
C(3')	-5029(3)	-9328(2)	-1919(2)	24(2)
C(4')	-7591(3)	-8475(2)	-2564(2)	24(2)
C(5')	-8582(3)	-8292(2)	-2682(2)	22(2)

1	2	3	4	5
C(6')	-8699(3)	-9146(2)	-1594(2)	20(2)
C(7')	-7707(4)	-9311(2)	-1539(2)	22(2)
C(8')	-3938(4)	-8355(2)	-1182(2)	27(2)
C(9')	-3114(4)	-7630(3)	-215(2)	40(2)
C(10')	-4171(4)	-9751(2)	-2129(2)	27(2)
C(11')	-2921(4)	-10737(3)	-1847(3)	44(2)
C(12')	-6924(4)	-8206(3)	-3018(2)	35(2)
C(13')	-9145(3)	-7770(2)	-3232(2)	22(1)
C(14')	-9174(4)	-6975(2)	-3115(2)	28(2)
C(15')	-9770(4)	-6489(3)	-3587(2)	38(2)
C(16')	-10336(4)	-6789(3)	-4180(2)	42(2)
C(17')	-10304(4)	-7580(3)	-4308(2)	42(2)
C(18')	-9721(4)	-8074(3)	-3837(2)	33(2)
C(19')	-9286(4)	-9454(2)	-1102(2)	24(2)
C(20')	-10905(4)	-9481(3)	-825(2)	38(2)
C(21')	-7208(3)	-9924(2)	-1026(2)	26(2)
C(22')	-6295(4)	-10177(3)	70(2)	44(2)

Конформацию шестичленного гетероцикла в обеих молекулах можно описать как очень сильно уплощенную ванну с углом перегиба по линии S(3)...C(1) 4,0 и 6,9°. Одна из метоксикарбонильных групп у атома C(7) фактически перпендикулярна плоскости гетероцикла, а вторая группа у атома C(6) копланарна этой плоскости и участвует в сопряжении с двойной связью C(6)=C(7), что проявляется в укорочении связи C(6)—C(19) до 1,500 по сравнению со связью C(7)—C(21) 1,523 Å.

Пятичленный 1,3-дитиольный цикл имеет конформацию C(1)-конверта с перегибом по линии S(1)...S(2) на 12,0 и 10,6°. Необходимо отметить, что структурные исследования соединений, содержащих 1,3-дитиольный цикл с sp^3 -гибридизованным атомом углерода в положении 2, весьма немногочисленны и в Кембриджском банке структурных данных [7] содержится информация лишь о двух таких структурах [8, 9]. В обоих случаях перегиб пятичленного цикла составляет 23...29°, что заметно больше данного значения для молекулы I. По-видимому, уплощение дитиольных циклов в структуре I обусловлено упаковочными эффектами, поскольку геометрия спироузлов во всех трех структурах фактически одинакова и короткие внутримолекулярные контакты с участием периферийных атомов пятичленных циклов в структуре I отсутствуют. В то же время в структуре I имеется ряд коротких межмолекулярных контактов: O(1)...C(22') (-x, 1-y, -z) 3,225, O(3)...C(14') (-x-1, -y, -z) 3,230, O(3)...C(14') (-x, -y-1, -z) 3,223 Å, возможно, вызывающих как уплощение дитиольных циклов, так и различную их ориентацию в двух независимых молекулах I.

Интересной особенностью строения дитиольного цикла в исследованной молекуле является неэквивалентность длин связей S—C (sp^2) 1,754(5) и 1,736(4) Å, причиной которой является несимметричная по отношению к гетероциклу ориентация метоксикарбонильных групп. Одна из них (при атоме C(2)) лежит в плоскости эндоциклической двойной связи C(2)=C(3) и участвует в сопряжении с ее π -системой, а вторая выведена из сопряжения (торсионные углы C(2)C(3)C(10)O(3) равны -96,1 и -100,0°). При этом можно ожидать вклада в наблюдаемую геометрию молекулы предельной цвиттер-ионной формы с положительно заряженным атомом S(2) и отрицательным зарядом на атоме O(1), что и вызывает укорочение связи S(2)—C(3) до 1,736(4), равно как и C(2)—C(8) до 1,483(6) по сравнению со связью C(3)—C(10) 1,502(6) Å. Подобная неэквивалентность длин связей S—C (sp^2) и C—C была найдена также и в работе [9].

Координаты ($\times 10^3$) атомов водорода в структуре I

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
9-H ¹	-206(3)	748(2)	-22(2)	9'-H ¹	-268(4)	-745(3)	-44(2)
9-H ²	-231(4)	805(2)	38(2)	9'-H ²	-279(3)	-805(2)	8(2)
9-H ³	-157(4)	833(2)	-7(2)	9'-H ³	-336(4)	-722(2)	5(2)
11-H ¹	-194(3)	408(2)	83(2)	11'-H ¹	-231(4)	-1044(2)	-193(2)
11-H ²	-152(4)	401(2)	162(2)	11'-H ²	-320(4)	-1101(2)	-222(3)
11-H ³	-239(4)	456(3)	132(2)	11'-H ³	-268(3)	-1107(2)	-147(2)
12-H ¹	247(3)	741(2)	343(2)	12'-H ¹	-731(3)	-783(2)	-335(2)
12-H ²	166(4)	759(2)	281(2)	12'-H ²	-633(4)	-798(2)	-276(2)
12-H ³	176(4)	684(2)	320(2)	12'-H ³	-675(3)	-865(2)	-330(2)
14-H	409(3)	841(2)	312(2)	14'-H	-884(3)	-676(2)	-269(2)
15-H	517(3)	887(2)	415(2)	15'-H	-980(3)	-592(2)	-348(2)
16-H	597(3)	797(2)	498(2)	16'-H	-1071(3)	-641(2)	-448(2)
17-H	579(3)	665(2)	480(2)	17'-H	-1065(3)	-780(2)	-471(2)
18-H	470(3)	623(2)	378(2)	18'-H	-962(3)	-860(2)	-390(2)
20-H ¹	557(4)	574(2)	42(2)	20'-H ¹	-1155(4)	-931(3)	-99(2)
20-H ²	586(3)	507(2)	93(2)	20'-H ²	-1090(3)	-1002(3)	-75(2)
20-H ³	651(4)	585(3)	97(2)	20'-H ³	-1050(4)	-925(2)	-40(2)
22-H ¹	215(4)	454(2)	7(2)	22'-H ¹	-588(4)	-1060(3)	-8(2)
22-H ²	186(4)	393(3)	52(2)	22'-H ²	-699(4)	-1042(2)	18(2)
22-H ³	95(4)	458(3)	25(2)	22'-H ³	-585(4)	-993(2)	43(2)

Таблица 3

Длины связей d (Å) в независимых молекулах I и I'

Связь	d		Связь	d	
	I	I'		I	I'
S(1)—C(1)	1,868(4)	1,884(4)	C(1)—C(4)	1,535(5)	1,530(5)
S(1)—C(2)	1,757(4)	1,750(5)	C(1)—C(7)	1,514(6)	1,506(6)
S(2)—C(1)	1,879(4)	1,869(4)	C(2)—C(3)	1,337(5)	1,340(5)
S(2)—C(3)	1,733(4)	1,739(4)	C(2)—C(8)	1,481(6)	1,485(6)
S(3)—C(5)	1,737(5)	1,749(5)	C(3)—C(10)	1,506(6)	1,497(6)
S(3)—C(6)	1,740(4)	1,745(4)	C(4)—C(5)	1,326(6)	1,321(6)
O(1)—C(8)	1,196(6)	1,197(6)	C(4)—C(12)	1,510(7)	1,499(7)
O(2)—C(8)	1,341(5)	1,336(5)	C(5)—C(13)	1,502(5)	1,494(5)
O(2)—C(9)	1,452(5)	1,453(5)	C(6)—C(7)	1,330(7)	1,329(6)
O(3)—C(10)	1,191(7)	1,200(6)	C(6)—C(19)	1,494(6)	1,505(6)
O(4)—C(10)	1,314(5)	1,328(4)	C(7)—C(21)	1,523(5)	1,523(5)
O(4)—C(11)	1,454(6)	1,446(7)	C(13)—C(14)	1,385(5)	1,384(5)
O(5)—C(19)	1,197(5)	1,204(4)	C(13)—C(18)	1,383(5)	1,397(5)
O(6)—C(19)	1,320(6)	1,314(6)	C(14)—C(15)	1,383(6)	1,376(6)
O(6)—C(20)	1,440(7)	1,450(7)	C(15)—C(16)	1,371(6)	1,369(6)
O(7)—C(21)	1,190(5)	1,194(5)	C(16)—C(17)	1,372(6)	1,382(7)
O(8)—C(21)	1,328(5)	1,329(4)	C(17)—C(18)	1,382(5)	1,376(6)
O(8)—C(22)	1,457(6)	1,448(5)			

Таблица 4

Валентные углы (град.) в независимых молекулах I и I'

Угол	I	I'	Угол	I	I'
C(1)—S(1)—C(2)	97,3(2)	97,6(2)	S(3)—C(6)—C(19)	112,8(3)	112,1(3)
C(1)—S(2)—C(3)	97,9(2)	98,1(2)	C(7)—C(6)—C(19)	121,7(3)	121,9(3)
C(5)—S(3)—C(6)	101,6(2)	101,0(2)	C(1)—C(7)—C(6)	126,0(3)	125,2(3)
C(8)—O(2)—C(9)	115,3(3)	116,7(4)	C(1)—C(7)—C(21)	114,7(4)	116,7(4)
C(10)—O(4)—C(11)	115,0(4)	115,4(4)	C(6)—C(7)—C(21)	119,3(4)	118,0(4)
C(19)—O(6)—C(20)	118,0(3)	116,6(3)	O(1)—C(8)—O(2)	123,9(4)	125,7(4)
C(21)—O(8)—C(22)	114,1(3)	113,8(3)	O(1)—C(8)—C(2)	124,6(4)	123,9(4)
S(1)—C(1)—S(2)	106,5(2)	106,3(2)	O(2)—C(8)—C(2)	111,4(4)	110,3(4)
S(1)—C(1)—C(4)	109,2(2)	107,8(2)	O(3)—C(10)—O(4)	124,8(4)	124,4(4)
S(2)—C(1)—C(4)	107,5(3)	110,0(3)	O(3)—C(10)—C(3)	123,6(4)	123,8(3)
S(1)—C(1)—C(7)	109,6(2)	107,6(2)	O(4)—C(10)—C(3)	111,4(4)	111,6(4)
S(2)—C(1)—C(7)	108,4(2)	108,8(2)	C(5)—C(13)—C(4)	122,1(3)	119,3(3)
C(4)—C(1)—C(7)	115,3(3)	115,9(3)	C(5)—C(13)—C(18)	118,8(3)	121,2(3)
S(1)—C(2)—C(3)	118,5(3)	118,3(3)	C(14)—C(13)—C(18)	119,0(3)	119,2(3)
S(1)—C(2)—C(8)	119,4(3)	119,2(3)	C(13)—C(14)—C(15)	119,6(4)	120,5(3)
C(3)—C(2)—C(8)	122,1(4)	122,4(4)	C(14)—C(15)—C(16)	120,8(4)	120,2(4)
S(2)—C(3)—C(2)	118,5(3)	118,7(4)	C(15)—C(16)—C(17)	120,0(4)	120,0(4)
S(2)—C(3)—C(10)	114,1(3)	114,1(3)	C(16)—C(17)—C(18)	119,6(4)	120,5(4)
C(2)—C(3)—C(10)	127,2(4)	127,2(4)	C(13)—C(18)—C(17)	121,0(4)	119,6(4)
C(1)—C(4)—C(5)	123,7(4)	123,4(4)	O(5)—C(19)—O(6)	123,4(5)	124,6(4)
C(1)—C(4)—C(12)	114,3(4)	115,0(4)	O(5)—C(19)—C(6)	125,2(4)	123,9(4)
C(5)—C(4)—C(12)	122,0(3)	121,6(3)	O(6)—C(19)—C(6)	111,3(3)	111,6(3)
S(3)—C(5)—C(4)	127,4(3)	127,6(3)	O(7)—C(21)—O(8)	125,1(3)	124,6(3)
S(3)—C(5)—C(13)	108,6(3)	106,7(3)	O(7)—C(21)—C(7)	124,6(3)	122,6(3)
C(4)—C(5)—C(13)	123,9(4)	125,6(4)	O(8)—C(21)—C(7)	110,3(3)	112,8(3)
S(3)—C(6)—C(7)	125,5(3)	126,0(3)			

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,3,4',5'-Тетраметоксикарбонил-5-метил-6-фенилтиопиран-4-спиро-2'-(1,3-дитиол) (I, C₂₂H₂₀O₈S₃). Раствор 0,01 моль тиона II и 0,02 моль эфира III в 5 мл бензола кипятят 8 ч, упаривают и кристаллизуют из смеси гексан—этилацетат. Выход 73%, светло-желтые кристаллы, T_{пл} 153...154 °C.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы соединения I (C₂₂H₂₀O₈S₃) моноклинные, при -120 °C $a = 13,303(3)$, $b = 17,119(4)$, $c = 20,451(6)$ Å, $\beta = 103,49(2)^\circ$, $Z = 8$, пространственная группа P2₁/c. Параметры ячейки и интенсивности 5661 независимого отражения, 4301 из которых $sI \geq 2\sigma(I)$ использовали при расшифровке и уточнении структуры, измерены на дифрактометре Siemens P3/PC (MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta < 25^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Объективно выявленные атомы H уточнены с фиксированными $V_{\text{изо}} = 5 \text{ \AA}^2$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,044$, $R_w = 0,043$, все расчеты проведены на ЭВМ IBM PC/AT по программам SHELX PLUS [10]. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 1, координаты атомов H — в табл. 2, длины связей и валентные углы — в табл. 3 и 4 соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 93-03-04290, и Международного научного фонда (International Science Foundation), грант M5Y 000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drozd V. N., Knyazev V. N., Nam N. L., Yufit D. S., Struchkov Yu. T., Mozhaeva T. Ya., Lezina V. P., Saveljev V. L. // Sulfur Letters. — 1991. — Vol. 13. — P. 165.
2. Drozd V. N., Zefirov N. S. // Sulfur Reports. — 1981. — Vol. 1. — P. 271.
3. Дрозд В. Н., Удачин Ю. М., Богомолова Г. С., Сергейчук В. В. // ЖОрХ. — 1980. — Т. 16. — С. 883.
4. Easton D. B. J., Leaver D. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1965. — N 8. — P. 585.
5. Easton D. B. J., Leaver D., Rawlings T. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1972. — N 1. — P. 41.
6. Buchshriber J. M., McKinnon D. M., Ahmed M. // Can. J. Chem. — 1969. — Vol. 47. — P. 2039.
7. Cambridge Crystallographic Database, Release April 1993.
8. Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Попова О. А., Дрозд В. Н. // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 167.
9. McKinnon D. M., Secco A. S., Ann Dunkan K. // Can. J. Chem. — 1987. — Vol. 65. — P. 1247.
10. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC version. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1989.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Москва 127550

Поступило в редакцию 01.04.94

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813