

Л. И. Маркова, В. Г. Харченко

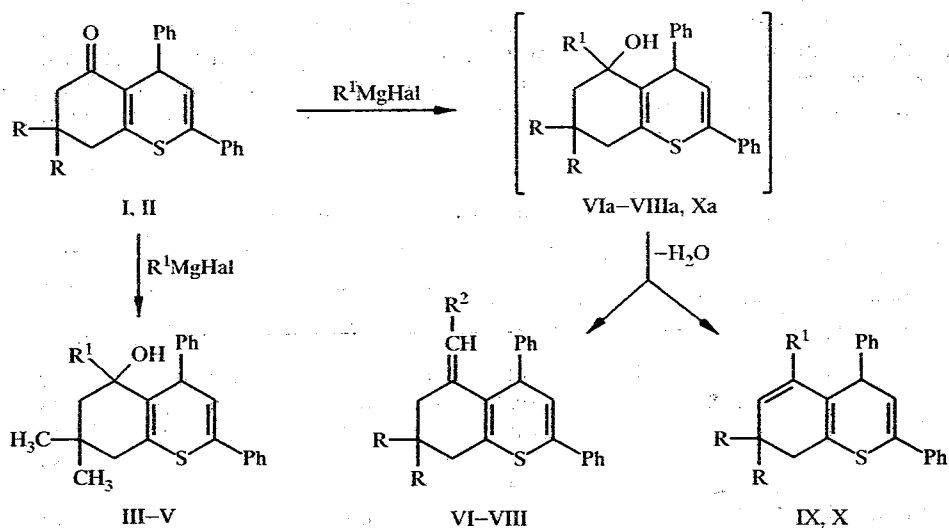
ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ 5-ОКСОТЕТРАГИДРО-4Н-ТИОХРОМЕНОВ С РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЯРА

Изучены реакции 5-оксотетрагидро-4Н-тиохроменов с реактивами Гриньяра и показано, что реактив Гриньяра присоединяется в положении 1,2 сопряженной системы циклических кетонов. Выявлена зависимость строения продуктов реакции от структуры исходного циклического кетона.

Положение карбонильной группы в соединениях ряда 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохроменов обуславливает значительную специфику в их свойствах по сравнению с 4-оксотиахроменами [1] и алифатическими α,β -непредельными кетонами. Поэтому определенный интерес представляло изучение влияния специфического сопряжения на реакционную способность карбонильной группы в соединениях вышеназванного ряда.

В связи с этим нами изучено отношение циклических кетонов — 2,4-дифенил- (I) и 7,7-диметил-2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромена (II) к реактивам Гриньяра — метилмагниййодиду, этил- и фенилмагнийбромиду, бензилмагнийхлориду.

Известно, что реакция Гриньяра с α,β -непредельными карбонильными соединениями зависит как от особенностей строения и стереохимии самой сопряженной системы, так и от характера гриньяровского реагента [2]. Изучение структуры возникающих в реакции Гриньяра соединений свидетельствует о том, что присоединение нуклеофильного реагента происходит в положении 1,2 сопряженной системы кетонов I, II. При этом метильные группы в положении С(7) соединения II оказывают стабилизирующее влияние на первоначально образующиеся третичные спирты. Так, возникающие карбинолы III—V оказались достаточно устойчивыми соединениями; нам удалось их выделить и охарактеризовать.



I, VI, VIa, VII, X R = H; II, VIII, VIIIa R = CH₃; III R¹ = CH₃; VI R² = CH₃;
V, VII, VIII, X, Xa R¹ = R² = C₆H₅; VIa, VIIa, VIIIa, IX R¹ = C₆H₅CH₂

Данные спектров ПМР в CDCl_3 соединений VI—IX

Соединение	δ , м.д.					J, Гц $^3J_{3,4}$
	H-3	H-4	R-7	H-11	R-11	
VI	6,20	4,75	—	5,5	1,59	7,1
VII	6,26	4,88	—	4,45	7,02, 7,53	7,0
VIII	6,24	4,86	1,02, 0,89	6,55	7,25, 7,45	7,0
IX*	5,87	4,34	1,06, 1,01	3,3	7,50, 7,0	6,5

* Химический сдвиг H-6 — 5,26 м.д.

Исключение составляет реакция кетона II с бензилмагнийхлоридом. Взаимодействие кетона I, не содержащего метильные группы в положении 7, с реактивами Гриньяра сопровождается образованием только продуктов дегидратации первоначально возникающих третичных спиртов, свидетельствуя об их значительно меньшей устойчивости по сравнению с соответствующими карбинолами III—V. Характер дегидратации продуктов взаимодействия 5-оксосульфидов I, II с реактивами Гриньяра — соединения VIa—VIIIa, Xa — зависит от строения как исходного сульфида, так и вводимого заместителя.

При действии фенилмагнийбромида на кетон I образуется только дигидротиохромен X — продукт дегидратации с *эндо*-положением двойной связи. При взаимодействии кетонов I, II с бензилмагнийхлоридом, а также кетона I с этилмагнийбромидом можно было ожидать дегидратации возникающих карбинолов VIa—VIIIa по двум направлениям: с образованием экзоциклической двойной связи за счет отрыва протона от метиленовой группы вводимого заместителя либо эндоциклической двойной связи за счет элиминирования протона в алицикле при C(6). Судя по данным спектров ПМР (табл. 1), снятых для соединений VI—IX в дейтерохлороформе, дегидратация промежуточных третичных спиртов VIa, VIIa протекает с образованием экзоциклической двойной связи. Об этом свидетельствует наличие уширенных синглетов при 5,5 и 4,5 м. д. соответственно, которые, согласно литературным данным [3], мы относим к протону H-11 бензилиденной либо этилиденной группы.

Следует отметить, что присутствие метильных групп в положении C(7) 5-оксосульфида II оказывает заметное влияние на характер дегидратации продукта взаимодействия соединения II с бензилмагнийхлоридом. Дегидратация карбонила VIIIa происходит двумя путями: как с образованием

Таблица 2

Основные характеристики соединений III—X

Соединение	Брутто-формула	Тпл., °С (этанол—диоксан)	ИК спектр, cm^{-1}		Выход, %
			$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	ν_{OH}	
III	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{SO}$	200...201	1620, 1650	3552, 3567	12
IV	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{SO}$	191...193*	1620, 1655	3550, 3570	55
V	$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{SO}$	187...188	1618...1652	3550, 3572	22
VI	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{S}$	95...96*	1600, 1635	—	52
VII	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}$	173...175	1600, 1649	—	61
VIII, IX	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{S}$	161...162,5	1600, 1640	—	67
X	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{S}$	150...151	1600, 1645	—	55

* Этанол.

сульфида VIII с экзоциклической двойной связью в положении C(5) и сульфида IX с эндоциклической двойной связью в указанном положении. Сульфид IV выделить в чистом виде не удалось. Его наличие в составе продуктов реакции установлено методом ПМР.

Для соединения VIII характерно присутствие сигнала 11-Н при 6,55 м. д., а для соединения IX — наличие сигнала 6-Н при 5,26 м. д. О сохранении метиленовой группы бензильного фрагмента в молекуле сульфида IX свидетельствует наличие сигнала при 3,3 м. д. Появление эндоциклической двойной связи в названном сульфиде изменяет геометрию взаимного положения двойных связей алицикла и гетероцикла. Это находит отражение в изменении константы спин-спинового взаимодействия 4Н-тиопиранового фрагмента молекулы. Она уменьшается до 6,5 Гц по сравнению с соединениями VI—VIII, для которых указанная константа составляет 7,0...7,1 Гц. Кроме того, происходит заметное смещение сигналов протонов 3-Н и 4-Н в сильное поле. Присутствие в спектрах ПМР соединений VI—IX сигналов протонов гетероцикла 3-Н при 5,8...6,25 м. д. и 4-Н при 4,34...4,88 м. д. говорит о сохранении 4Н-тиопиранового фрагмента молекулы.

В ИК спектрах карбинолов III—V присутствуют полосы поглощения гидроксильной группы в области 3550...3570 и полосы поглощения двойных связей 4Н-тиопиранового цикла при 1620...1650 см^{-1} (табл. 2). В ИК спектрах продуктов дегидратации VI—X отсутствуют полосы поглощения, соответствующие гидроксильным группам. Поглощению двойных связей 4Н-тиопиранового кольца соответствуют полосы в области 1635...1649 см^{-1} . В области 1500...1600 см^{-1} наблюдается несколько интенсивных полос, которые отнесены к поглощению двойных связей фенильных заместителей и двойных связей алицикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в виде суспензий в вазелиновом масле и перхлор-1,3-бутадиене. Спектры ПМР получены на приборе Varial-80 ГТА в CDCl_3 при 30 °С; концентрация 0,1 м/л, внутренний стандарт — ГМДС. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан—эфир—хлороформ, 2 : 1 : 1; проявитель — пары йода.

Данные элементного анализа на С, Н, S соответствуют вычисленным.

Исходные 2,4-дифенил- (I) и 7,7-диметил-2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромен (II) получены по методике [4].

2,4-Дифенил-5-бензилиден-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромен (VII). К раствору Гриньяра, приготовленному из 8,7 г (0,36 моль) магниевых стружек и 6,9 мл (0,06 моль) хлористого бензила в 160 мл абсолютного эфира при постоянном перемешивании при комнатной температуре постепенно добавляют 10 г (0,03 моль) 5-оксосульфида I и реакционную смесь перемешивают еще в течение двух часов. Затем эфирный раствор декантацией выливают на лед, осадок несколько раз экстрагируют эфиром (4 × 100 мл). Эфирные вытяжки также выливают на лед, отфильтровывают от осадка гидроокиси магния и промывают водой до нейтральной реакции. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия, эфир упаривают, остаток кристаллизуют. Выход 5-бензилидентетрагидро-4Н-тиохромена VII 7,5 г (61%). Перекристаллизовывают из смеси этанола с диоксаном (2 : 1).

Аналогично получены соединения III—VI, VIII—X (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Н. С., Лелюх Л. И., Коршунова К. М., Ештушенко И. Я., Харченко В. Г. // ЖОрХ. — 1974. — Т. 10. — С. 194.
2. House H. D., Respass W. L., Whitesides L. M. // J. Org. Chem. — 1966. — Vol. 31. — P. 3128.
3. Yamamoto D., Yanagisawa M., Tomita U., Ogawa T., Senga L., Hagamizi K., Taka F. // J. Nat. Chem. Lab. — 1973. — Vol. 68. — P. 95.
4. Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М. // ЖОрХ. — 1976. — № 12. — С. 663.