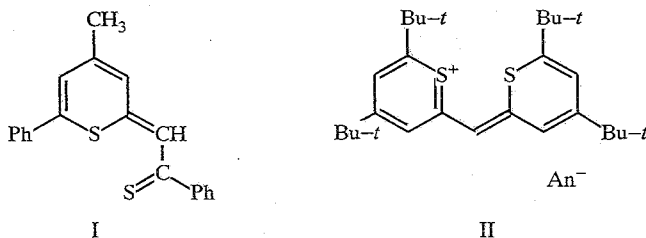


М. А. Кудинова, В. В. Курдюков, А. Д. Качковский,
М. И. Поволоцкий, А. И. Толмачев

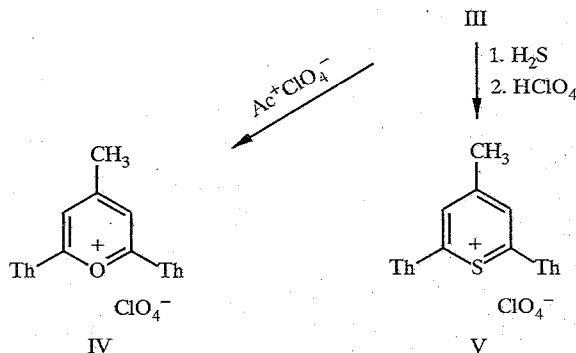
α -ТИЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ

Синтезированы перхлораты 2,6-ди(2-тиенил)-4-метилпирилия и тиопирилия и изомерные им 2,4-ди(2-тиенил)-6-метилпроизводные, а также перхлораты 2,4-ди(2-тиенил)тиопирилия с три- и тетраметиленовой группировкой в положении 5,6. Изучены их УФ и ПМР спектры. На основании данных по ядерному эффекту Оверхаузера сделан вывод о *цис*-положении атомов серы 2(6)-тиенильных заместителей и атомов O(S) гетероароматических катионов.

Известно, что соединения, в которых атомы серы разделены трехметиновой цепочкой, такие, как 2-(тиобензоилметил)-2Н-пиран I [1] и тиопирило-2-монометинцианин II, имеют *Z,Z*-конфигурацию, установленную в последнем случае как для кристаллического состояния вещества [2], так и для его растворов [3]. Напротив, для систем, в которых атомы серы разделены только двумя углеродными атомами, конформация может изменяться в зависимости от условий. Так, показано, что в твердом состоянии вещества молекулы поли- α -тиенилов существуют в планарной всюду *транс*-форме [4—6]. В растворе 2,2-дитиенил может существовать преимущественно в виде *S-цис*-конформера [7] либо смеси конформеров [8], в которых плоскости тиофеновых остатков повернуты под углом друг к другу.



В настоящей работе получен ряд α -тиенилзамещенных тиопирилиевых солей и исследовано их пространственное строение в растворе. Взаимодействием 2-ацетилтиофена с ацетальдегидом получен 1,5-дитиенилзамещенный дикетон III, который действием на него ацетилперхлората превращен в

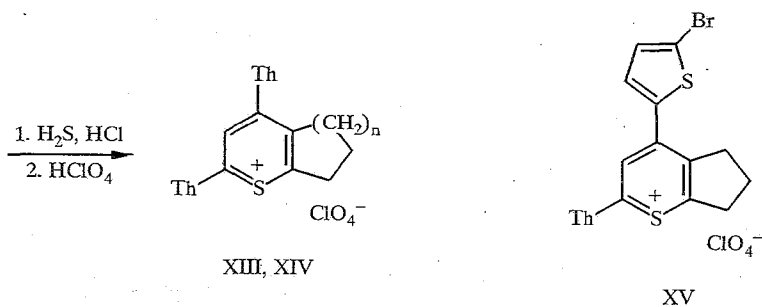
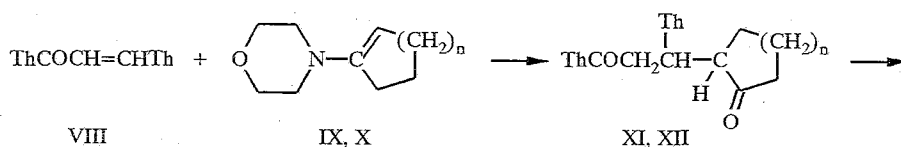
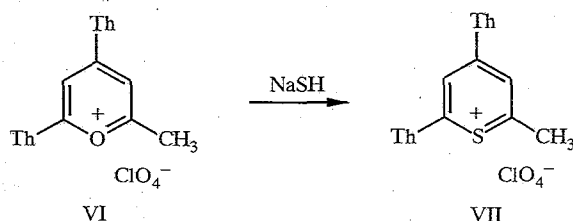


Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	Выход, %
III	$C_{14}H_{14}O_2S_2$	68...70	65
IV	$C_{14}H_{11}ClO_5S_2$	247...248	72
V	$C_{14}H_{11}ClO_4S_3$	245...247	14
VII	$C_{14}H_{11}ClO_4S_3$	246...247	54
XIII	$C_{16}H_{13}ClO_4S_3$	217...218	33
XIV	$C_{17}H_{15}ClO_4S_3$	194...195	16
XV	$C_{16}H_{12}BrClO_4S_3$	> 300	7

* Соединение III кристаллизуют из этанола; IV — из смеси ацетонитрил—уксусная кислота (1 : 10); V — из ацетонитрила; VII — пересаждают из ацетонитрила эфиром; XIII—XV — кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты.

2,6-дитиенилзамещенную соль пирилия IV. Тиоаналог V удалось синтезировать обработкой дикетона III смесью сероводорода и хлороводорода, вместо которого можно использовать эфират трифторида бора. Перхлорат 2,4-ди(2-тиенил)-6-метилтиопирилия VII получен действием на соответствующую пирилиевую соль VI [9] гидросульфида натрия. Нами синтезированы также перхлораты 2,4-ди(2-тиенил)-5,6-триметилентиопирилия XIII и 2,4-ди(2-тиенил)-5,6,7,8-тетрагидробензо-1-тиопирилия XIV, для чего 1,3-ди(2-тиенил)-2-пропен-1-он VIII обрабатывали енаминами циклопентенона либо циклогексенона IX, X соответственно, и образовавшиеся при этом дикетоны XI, XII циклизовались при действии на них



IX, XI, XIII $n = 1$

X, XII, XIV $n = 2$

Электронные спектры поглощения тиенилзамещенных солей пирилия и тиопирилия IV—VII, XIII—XV и их фенилзамещенных аналогов IVa—VIIa, XIIIa, XIVa в хлористом метиле

Соединение	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	Соединение	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)
IV	304(1,78), 330п(1,33), 470(2,66)	IVa	241(1,28), 281(1,54), 402(2,29)
V	280(2,62), 340(0,62), 492(2,65)	Va	267(2,89), 326(0,39), 405(2,06)
VI	279(1,07), 334п(0,67), 378(2,05), 443(4,40)	VIa	260(1,05), 355(1,62), 384(1,64)
VII	260(0,74), 305(1,14), 415(2,34), 458(2,64)	VIIa	253(1,04), 278п(0,81), 372(2,61)
XIII	265(1,72), 280(1,85), 420(3,12), 452(2,52)	XIIIa	251(1,57), 272п(1,20), 374(2,27)
XIV	270(1,02), 302(1,07), 420(2,08), 455(2,27)	XIVa	256(1,63), 279п(0,86), 378(1,89)
XV	307(1,34), 434(3,35), 464(3,22)		

сероводорода и хлороводорода. Подобно соли XIII синтезирован ее 4-(5-бромтиенил-2)замещенный аналог XV.

В табл. 2 приведены данные электронных спектров поглощения синтезированных солей IV—VII, XIII—XV и их фенилзамещенных аналогов IVa—VIIa, XIIIa, XIVa. Замена фенильных остатков более электронодонорными α -тиенильными во всех случаях вызывает bathochromic смещение длинноволновых полос поглощения. В спектрах 2,6-дитиенилзамещенных солей пирилия и тиопирилия IV, V, подобно их фенилзамещенным аналогам, наблюдается по одной длинноволновой полосе, в то время как у изомерной IV 2,4-дитиенилзамещенной пирилевой соли VI и ее фенилзамещенного аналога — по две. Такое различие объясняется тем, что интенсивность второго длинноволнового перехода у рассматриваемых симметрично замещенных соединений настолько низка, что он практически не наблюдается либо проявляется в виде плеча на кривой в области 300...350 нм. В отличие от приведенных выше примеров спектры поглощения

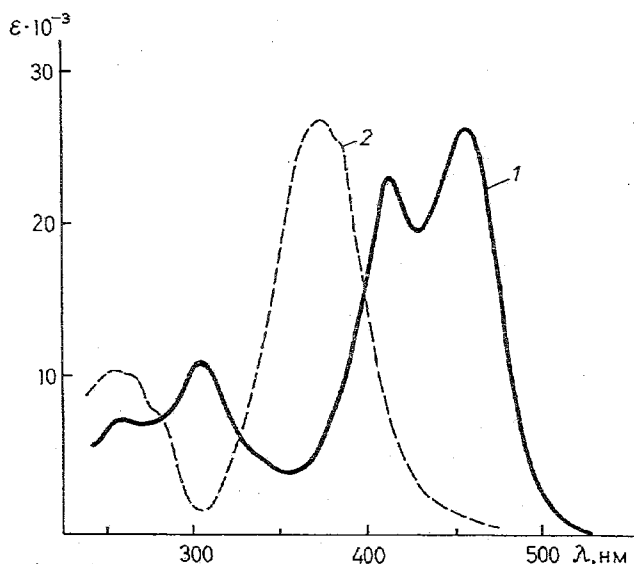


Рис. 1. Электронные спектры поглощения солей 2,4-ди(2-тиенил)-6-метиштиопирилия (VII) — 1 и 2,4-дифенил-6-метиштиопирилия (VIIa) — 2 в хлористом метиле

Таблица 3

Параметры спектров ПМР солей пирилия и тиопирилия

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.								
	2(6)-тиенил			4-тиенил			3-Н (с)	5-Н (с)	CH ₃ (с)
	3'-Н (м*)	4'-Н (м*)	5'-Н (м*)	3'-Н (м*)	4'-Н (м*)	5'-Н (м*)			
IV	8,17	7,44	8,24	—	—	—	8,04	8,04	2,72
V	8,10	7,42	8,11	—	—	—	8,38	8,38	2,81
VII	8,29	7,39	8,12	8,02	7,34	8,00	8,54 (уш.)	8,37 (уш.)	2,89
XIII*	8,19	7,41	8,14	7,95	7,31	7,93	8,61	—	—
XIV* ²	7,72	7,14	7,71	7,68	7,11	7,56	8,35	—	—

* Центр мультиплета.

² В спектрах ПМР соединений XIII и XIV сигналы метиленовых групп, примыкающих к гетероциклу, имеют химический сдвиг 3,44 и 3,48 м. д. (XIII) и 3,02 и 3,14 м. д. (XIV); для промежуточных метиленовых групп химический сдвиг равен 2,34 м. д. и 1,84 м. д. соответственно.

2,4-дитиенил- и 2,4-дифенилзамещенных солей тиопирилия VII, XIII, XIV и VIIa, XIIIa, XIVa различаются между собой. Если в спектрах первых трех соединений наблюдается по две длинноволновых полосы, то в спектрах последних — по одной (рис. 1). Анализ данных табл. 2 показывает, что переход от пирилевой соли VI к тиопирилевой VII сопровождается смещением обеих полос в длинноволновую область и уменьшением расстояния между первым и вторым максимумами ($\lambda_1 - \lambda_2$ для VI равно 65 нм, а для VII — 43 нм). Сравнение соответствующей пары 2,4-дифенилзамещенных соединений VIa и VIIa показывает, что эта разность у пирилевой соли VIa еще меньше ($\lambda_1 - \lambda_2 = 29$ нм), а единственная длинноволновая полоса тиопирилевой соли VIIa смещена не в длинноволновую, а в коротковолновую область спектра по сравнению с длинноволновой полосой соединения VIa на 12 нм. Это свидетельствует о том, что у соли VIIa, как, очевидно, и у XIIIa и XIVa, первый и второй переходы имеют настолько близкие энергии, что соответствующие им полосы поглощения сливаются в одну. Аналогичный эффект слияния двух полос наблюдается в ряде случаев и в спектрах солей пирилия, например, при замене в 2,4,6-трифенилзамещенном пирилевом катионе фенильной группы в положении 4 α -фурильным заместителем [10].

Спектры ПМР соединений IV и V содержат четыре группы мультиплетов. Анализ интегральных интенсивностей сигналов в этих спектрах, а также использование двухъядерной спектроскопии COSY и расчет теоретических спектров позволили охарактеризовать данную спиновую систему как A₂B₂C₂D₂X₃. На основании этого для соединений IV и V сделано отнесение сигналов протонов (табл. 3). Отнесение сигналов для других соединений сделано на основании сравнения спектров всех изученных соединений, а в ряде случаев также подтверждалось экспериментом по двойному гомоядерному резонансу. В частности, при облучении раствора катиона тиопирилия XIII с сигналом при 7,41 м. д., который нами был отнесен к протону 4-Н 2- α -тиенильного заместителя, наблюдается вырождение мультиплетов 3-Н и 5-Н вблизи 8,00 м. д. в синглеты. Из особенностей спектров ПМР изученных соединений отметим, что сигналы протонов 3-Н и 5-Н α -тиенильных заместителей, находящихся как в положении 2, так и 4 гетероциклических солей, сравнительно мало отличаются друг от друга и расположены на 0,6...0,8 м. д. в более слабом поле по сравнению с сигналами протонов 4-Н тех же заместителей. Это указывает на сильное сопряжение

последних с гетероароматическими катионами. По причине того же электронодонорного эффекта тиенильных заместителей протоны метильных групп в рассматриваемых катионах расположены на 0,4 м. д. в более сильном поле, чем у их фенилзамещенных аналогов [11].

Для соединений IV, V, VII и XIII с помощью ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) удалось выяснить предпочтительную конформацию тиенильных заместителей. Так, при насыщении протонов 3(5)-Н катионов пирилия IV и тиопирилия V наблюдается положительный отклик на полосу протонов 3-Н 2(6)- α -тиенильных заместителей, причем возрастание интенсивности сигналов составляет 9 и 3% соответственно. В катионах тиопирилия VII и XIII насыщение протонов 3-Н приводит к возрастанию интенсивности сигналов 3-Н протонов обоих тиенильных заместителей. Для заместителя в положении 2 тиопирилиевого цикла величина возрастания интенсивности этих сигналов составляет 11 и 9%, а для заместителя в положении 4 — 9 и 5% соответственно. Эти данные указывают на то, что атомы серы α -тиенильных заместителей в положении 2(6) и атомы кислорода (серы) гетероароматических катионов в рассматриваемых соединениях как симметричного, так и несимметричного строения находятся в Z-конформации, а атомы серы α -тиенильных заместителей в положениях 2 и 4 — в E,E,E,E-конформации по отношению друг к другу (рис. 2а,б). Сравнительно небольшие величины ЯЭО говорят о том, что между тиенильными заместителями и гетероароматическими катионами существует определенный торсионный угол. Несколько меньшая интенсивность отклика для катиона тиопирилия V (3%) по сравнению с катионом пирилия IV (9%), возможно, связана с большим значением этого угла в последнем случае. Вероятно, этим же объясняется и уменьшение интенсивности отклика протона 3-Н 4- α -тиенильного заместителя в катионе XIII (5%) по сравнению с VII (9%), в силу дополнительных стерических помех, вызванных аннелированным углеводородным циклом.

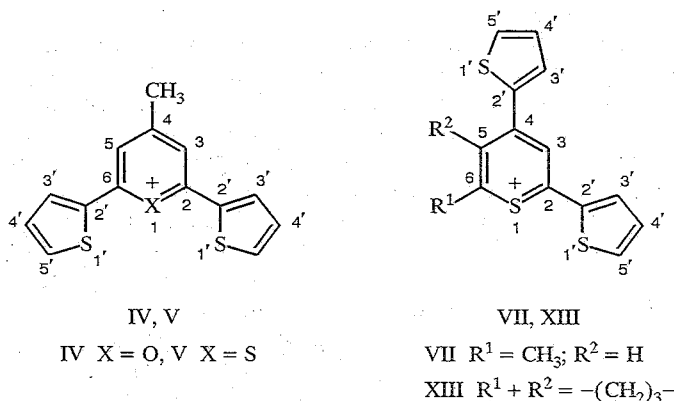


Рис. 2. Пространственное строение тиенилзамещенных катионов пирилия и тиопирилия (IV, V, VII и XIII).

В отличие от соединений, содержащих сопряженный фрагмент $S \cdots C \equiv C \cdots C \equiv S$, где взаимодействие несвязанных атомов серы стабилизирует Z-конформер (соед. I, II) [12], в случае 2-тиенилзамещенных солей тиопирилия, как и в иных соединениях с фрагментом $S \cdots C \equiv C \cdots S$, это взаимодействие не должно вызывать стабилизации. Действительно, проведенный в приближении ППП расчет показывает, что учет взаимодействия атомов серы через пространство в первом случае приводит к понижению общей π -энергии системы ($\delta E^\pi = 0,07$ эВ, при $\beta_{SS} = -0,3$ эВ), а во втором, наоборот, к ее повышению ($\delta E^\pi = -0,042$ эВ). Объяснить геометрию всех рассматриваемых соединений одними стерическими

причинами также нельзя. Так, если расчет геометрии катиона XIII с учетом длин связей и валентных углов показывает, что 4-тиенильный заместитель в установленной конформации испытывает меньшие стерические помехи (угол φ между плоскостями фрагментов тиюфена и тиопирилия равен $54,12^\circ$), чем в альтернативной (угол $\varphi = 65,14^\circ$), то торсионный угол между тиопирилиевым циклом и 2-тиенильным заместителем для Z и E-конформеров мал и практически одинаков ($3,46^\circ$ и $2,77^\circ$). Очевидно, на пространственное строение в растворах рассмотренных тиенилзамещенных гетероциклических катионов определяющее влияние оказывают иные, обусловленные сольватацией факторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения соединений IV—VII, XIII—XV, а также их фенилзамещенных аналогов IVa—VIIa, XIIIa и XIVa измерены на спектрофотометре Specord M-40 в хлористом метиле, стабилизированном 1% абсолютного этанола. Экспериментальные данные ПМР получены на спектрометре VXR-300 фирмы VARIAN в ацетонитриле D₃ при 25°, а соединение XIV измерено на спектрометре Bruker WP-200 в CF₃CO₂D (внутренний стандарт — TMC). Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюент — ацетонитрил.

Данные элементного анализа на C, H, Cl, S соответствуют вычисленным.

1,5-Ди(2-тиенил)-3-метилпентадион-1,5 (III). К смеси 37,8 г (0,3 моль) 2-ацетилтиюфена, 0,4 г (0,01 моль) гидроксида натрия, растворенного в 35 мл этанола, нагретой до 70 °C, медленно прикапывают 4,4 г (0,1 моль) ацетальдегида. После окончания прибавления смесь перемешивают 30 мин, охлаждают, добавляют 0,1 N раствор серной кислоты до слабокислой реакции. Масло отделяют, из водно-спиртового слоя отгоняют в вакууме этанол, остаток экстрагируют эфиром (3 × 120 мл). Экстракты и масло объединяют, промывают водой до нейтральной реакции, сушат безводным сульфатом магния. Эфир удаляют, остаток перегоняют в вакууме. $T_{кип}$ 186...190 °C при 0,45 мм рт. ст.

Перхлорат 2,6-ди(2-тиенил)-4-метилпирилия (IV). К раствору 2,8 г (0,01 моль) дикетона III в 25 мл уксусного ангидрида при охлаждении до температуры $(0 \pm 5)^\circ\text{C}$ и перемешивании прикапывают в течение 5 мин смесь 5 мл уксусного ангидрида и 1,5 мл 70% хлорной кислоты, приготовленной при той же температуре. Затем реакционную смесь разбавляют эфиром и выпаившую соль отфильтровывают (см. табл. 1).

Перхлорат 2,6-ди(2-тиенил)-4-метилтиопирилия (V). В раствор 7,5 г (27 моль) дикетона III в 45 мл ледяной уксусной кислоты при 17...18 °C в течение 1 ч пропускают ток сухого сероводорода, а затем в течение 3 ч пропускают одновременно сероводород и хлороводород при температуре 35...40 °C. Реакционную смесь охлаждают до 15 °C, прибавляют 40 мл 42% хлорной кислоты и оставляют на ночь при 5 °C. Соль отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, водой, эфиром.

Перхлорат 2,4-ди(2-тиенил)-6-метилтиопирилия (VII). К суспензии 0,25 г (0,7 моль) соли VI в 8 мл ацетонитрила прибавляют 2 мл насыщенного раствора безводного гидросульфида натрия в абсолютном этаноле, перемешивают в течение 15 мин, фильтруют, к фильтрату прибавляют 1 мл 70% хлорной кислоты. Соль осаждают эфиром, отфильтровывают, промывают эфиром.

Перхлорат 2,4-ди(2-тиенил)циклопента[1,2:b]тиопирилия (XIII). В раствор 2,7 г (8,9 моль) дикетона XI, полученного аналогично 1,3-дифенилзамещенному аналогу, в 20 мл ледяной уксусной кислоты при 20 °C пропускают сероводород в течение 1 ч, а затем при 30...35 °C смесь сероводорода и хлороводорода в течение 1,5 ч. Реакционную смесь охлаждают до 15 °C, и соль осаждают 42% хлорной кислотой. Осадок отфильтровывают, промывают водой, эфиром.

Перхлорат 2,4-ди(2-тиенил)-5,6,7,8-тетрагидро-1-бензопирилия (XIV) получают аналогично соединению XIII исходя из дикетона XII.

Перхлорат 2-(2-тиенил)-4-(2-бромтиенил-5)циклопента[1,2:b]тиопирилия (XV) синтезируют аналогично соединению XIII, используя 1-(2-тиенил)-3-(2-бромтиенил-5)-3-(2-оксоциклопентанил-1)пропан-1-он, полученный аналогично XI.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaiser J., Hantschmann A., Richter R. et al.* // *Tetrahedron*. — 1982. — Vol. 38, N 11. — P. 1039.
2. *Tolmachev A. I., Ischenko A. A., Kudinova M. A. et al.* // *Dyes and Pigments*. — 1991. — Vol. 17, N 1. — P. 71.
3. *Кудинова М. А., Курдюков В. В., Толмачев А. И.* // *ХГС*. — 1988. — № 2. — С. 167.
4. *Visser G., Neeres G., Wolters J. et al.* // *Acta Cryst. Sect. B*. — 1968. — Vol. 24. — P. 467.
5. *Van Bolhuis F., Wynberg H., Havinga E. E. et al.* // *Synth. Met.* — 1989. — Vol. 30, N 3. — P. 381 (Ch. A. — 1989. — Vol. 111, N 12. — 98075).
6. *Garnier F., Yassar A., Hajlaoni R. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115, N 19. — P. 8716.
7. *Lien E., Kumler W.* // *J. Pharm. Soc.* — 1970. — Vol. 59. — P. 1685.
8. *Abu-Eittah, Rafieh, Al-Sugeir, Fakhreia A.* // *Bull. Chem. Jpn.* — 1985. — Vol. 58, N 7. — P. 2116.
9. *Дорофеев Г. Н., Кривун С. В.* // *Укр. хим. журн.* — 1963. — Т. 29, № 10. — С. 1058.
10. *Новиков В. Н., Тьянський Я. Р., Фейгельман В. М., Княжанский М. И.* // *ХГС*. — 1988. — № 10. — С. 1320.
11. *Толмачев А. И., Шулежко Л. М., Корнилов М. Ю.* // *Укр. хим. журн.* — 1974. — Т. 40, № 3. — С. 286.
12. *Fabian J., Hartmann H., Fabian K.* // *Tetrahedron*. — 1973. — Vol. 29, N 16. — P. 2609.

Институт органической химии АН Украины,
Киев 252660

Поступило в редакцию 21.02.94