

Памяти профессора О. Я. Нейланда

Г. Г. Абашев, Е. В. Шкляева<sup>а</sup>

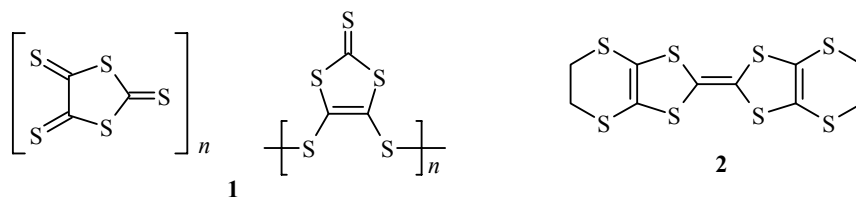
СИНТЕЗ  
1,3-ДИТИОЛ-2-ТИОНОВ И ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГО(1,3-ДИТИОЛ-2,4,5-ТРИТИОНА)

(ОБЗОР)

В обзоре описаны методы синтеза 1,3-дителиол-2-тионов, в основе которых лежит реакция [4+2]-циклоприсоединения олигомера 1,3-дителиол-2,4,5-трителиона к разнообразным непредельным ациклическим, карбоциклическим и гетероциклическим соединениям. Приведены также синтетические подходы к получению на основе синтезированных этим методом 1,3-дителиол-2-тионов замещенных тетратиафульваленов, которые можно рассматривать как производные бис(этилендитио)тетратиафульвалена.

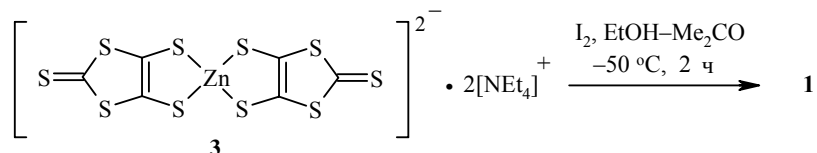
**Ключевые слова:** 1,3-дителиол-2-тион(2-он), 1,3-дителиол-2,4,5-трителиол(ан), замещенные доноры, тетратиафульвалены, [4+2]-циклоприсоединение.

В 1988 г. появилось первое упоминание, касающееся синтеза нового гетероциклического соединения – олигомера 1,2-дителиолан-2,4,5-трителиона (1,3-дителиол-2,4,5-трителиона) (**1**) [1]. Это соединение особенно интересно для химиков, занимающихся поиском исходных соединений для получения органических проводящих и сверхпроводящих материалов на основе замещенных тетратиафульваленов. Особое место среди последних занимают ион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда, созданные на основе бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF или ET) (**2**), который образует обширный класс проводящих органических соединений. Химическое модифицирование молекулы соединения **2** является одним из важных направлений синтетического поиска новых донорных молекул.

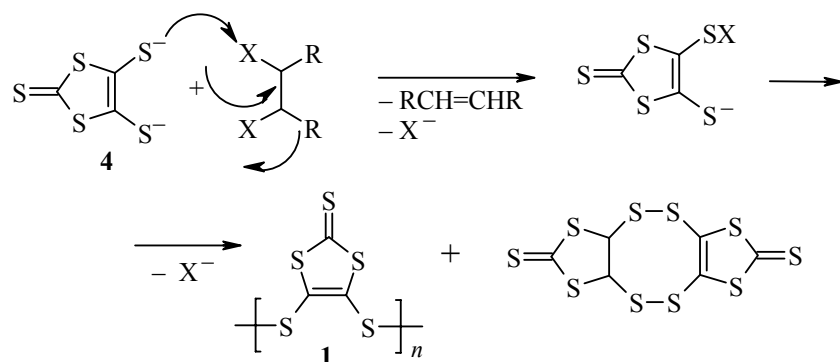


Олигомер 1,3-дителиол-2,4,5-трителиона **1** (на схеме показаны два типа изображения этого соединения) является, во-первых, представителем класса 1,3-дителиол-2-тионов – одних из основных промежуточных продуктов в синтезе замещенных тетратиафульваленов. Во-вторых, это соединение несет в себе уже готовый скелет половинки молекулы соединения **2**, в-третьих, содержит в себе потенциальную возможность модифицирования этой половинки за счет присоединения различных непредельных соединений. Способ его синтеза, разработанный группой

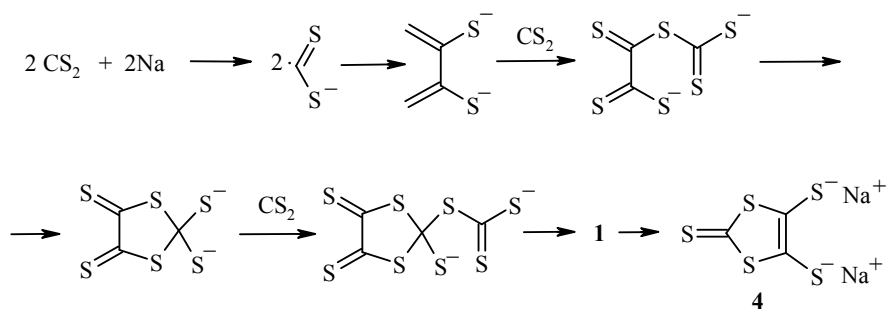
под руководством О. Я. Нейланда [1, 2], позволяет получать сразу же достаточное количество пригодного без дальнейшей очистки соединения. Метод состоит в окислении бис(тетраэтиламмоний)бис(1,3-дителион-2-тион-4,5-дителиата) цинката (**3**) иодом в спирте при низкой температуре ( $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [1]. В качестве окислителей могут быть использованы также  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $(\text{COCl})_2$ , реакции протекают при комнатной температуре [3].



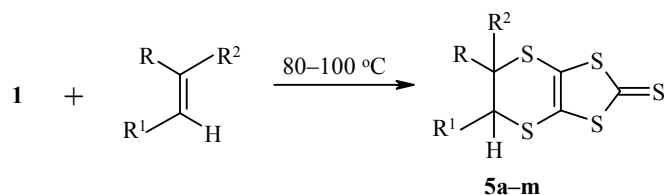
Несколько позже были опубликованы работы, в которых сообщалось об образовании этого соединения в процессе других реакций цинката **3**. Было найдено, что некоторые 1,2-дигалогеналканы при комнатной температуре вызывают мгновенное и практически количественное превращение цинката **3** в тритион **1**. Такие реакции наблюдались для 4,5-дихлор-1,3-диоксолан-2-она, 3,4-дибромфуран-2,5-диона, 3,4-дибром-1-фенилпиррол-2,5-диона. Механизм этого превращения, по-видимому, включает в себя первоначальную нуклеофильную атаку тилолат-аниона **4** на атом галогена [3].



При обсуждении механизма образования цинката **3** из сероуглерода авторы работы [4] также предполагают наличие стадии образования тритиона **1**.

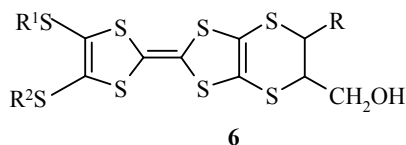


Было найдено, что олигомер **1** при температуре около 80–100 °С претерпевает деполимеризацию и в этот момент представляет собой эффективный 4π-компонент в перициклических реакциях типа Дильса–Альдера ([4+2]-циклоприсоединение). Найдено, что с ним хорошо взаимодействуют как электрононасыщенные, так и обедненные электронами диенофилы. Реакцию обычно проводят при кипячении соответствующего диенофила с избытком тритиона в таких растворителях как бензол, толуол, тиофен, диоксан и даже в воде. О. Я. Нейландом с сотрудниками был осуществлен синтез ряда замещенных тиолтионов взаимодействием 1,3-дитиол-2,4,5-тритиона с различными алкенами [1, 2, 5], причем в зависимости от строения алкена стереоспецифически образуются *цис*-, *транс*-изомеры.



<b>5</b>	<b>R</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H
<b>b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	H
<b>c</b>	CO <sub>2</sub> H	H	H
<b>d</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	H
<b>e</b>	CONH <sub>2</sub>	H	H
<b>f</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	H	H
<b>g</b>	CH <sub>2</sub> OH	H	CH <sub>2</sub> OH
<b>h</b>	H	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH
<b>i</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me
<b>j</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H
<b>k</b>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
<b>l</b>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
<b>m</b>	H	CH <sub>2</sub> OH	H

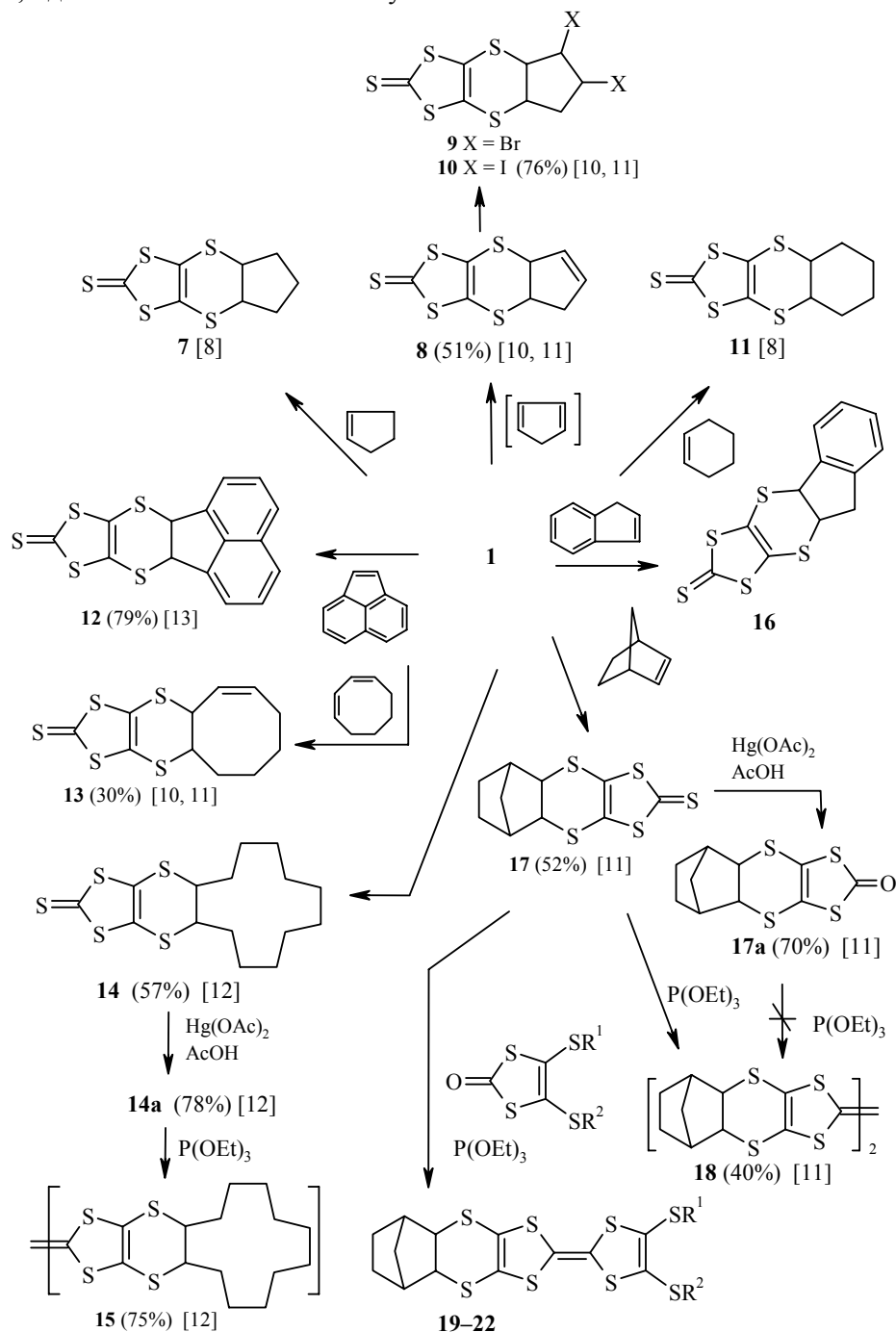
Соединение **5m** синтезировано несколько позже (2001 г.) [6, 7] и использовано для получения несимметричного тетрагетрафульвалена **6**, на основе которого были получены, в частности, устойчивые пленки Лэнгмюра–Блоджетт [6] (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>). Применяя соединения **5m** и **5i**, удалось синтезировать ион-радикальные соли, обладающие полупроводниковым характером проводимости [7].



[TTF **6**]<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> R = H,  
R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>, σ = 0.68 См · м<sup>-1</sup>;  
[TTF **6**]<sub>2</sub>Cl R = CH<sub>2</sub>OH,  
R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>, σ = 0.10 См · см<sup>-1</sup>

(См – симменс, единица измерения электропроводности)

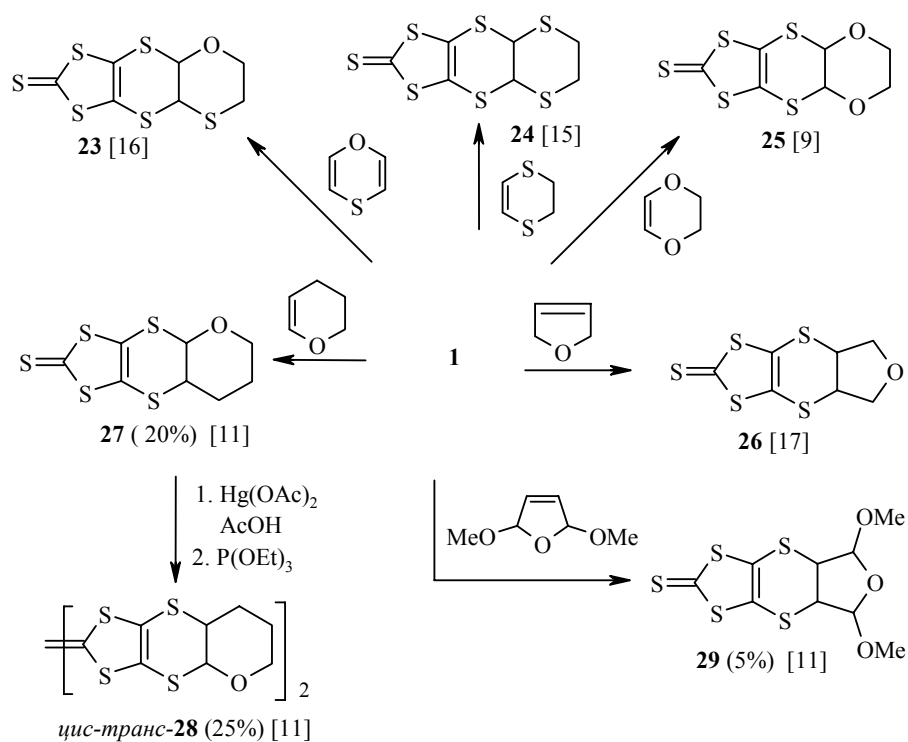
Достаточно большое количество работ посвящено исследованию взаимодействия тритиона с различными циклическими непредельными соединениями, например, с циклогексеном и цикlopентеном [8], 1,4-диоксеном [9], цикlopентадиеном, инденом, циклооктадиеном-1,3 и норборненом [10, 11], циклододеценом [12], аценафтенем [13]. Синтезированные таким методом 1,3-дитиол-2-тионы сложно получить иначе.



**19** R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> [11]; **20** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN [14]; **21** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN [14];  
**22** R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me [14]

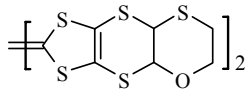
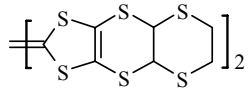
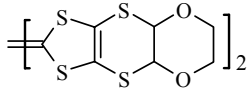
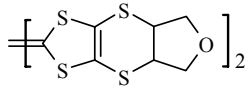
1,3-Дитиол-2-тионы, показанные на схеме, были использованы для дальнейших превращений. Так тион **8** был подвергнут прямому галогенированию, что привело к образованию с хорошими выходами дибром- и диодпроизводных **9** и **10**. Некоторые из полученных 1,3-дитиол-2-тионов были использованы в синтезе симметричных и несимметричных тетраафульваленов. Например, на основе соединений **14** и **17** были синтезированы с хорошими выходами симметричные тетраафульвалены **15** и **18**. Интересно, что для получения соединения **18** был использован 1,3-дитиол-2-тион **17**, а не его кислородный аналог 1,3-дитиол-2-он **17a**, хотя, как правило, сшивание под действием триэтилфосфита протекает результативнее при использовании 1,3-дитиол-2-онов, нежели 2-тионов. На основе этого же соединения **17** были синтезированы несимметричные тетраафульвалены **19–22** [14], некоторые из них (**20–22**) содержат  $\beta$ -цианоэтилтиогруппу, свойства которой (S-защитная группа) можно в дальнейшем применять для модифицирования полученных тетраафульваленов.

Тритион **1** был использован достаточно широко в реакциях [4+2]-циклоприсоединения с ненасыщенными гетероциклами, содержащими одну или две двойных связи и одинаковые или разные гетероатомы [9, 11, 15–17].



Окислением 1,3-дитиол-2-тионов **23–27** под действием  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  в уксусной кислоте до соответствующих 1,3-дитиол-2-онов и их последующим сшиванием в триалкилфосфитах были получены симметричные тетраафульвалены **28** и **23a–26a**; для последних были исследованы их

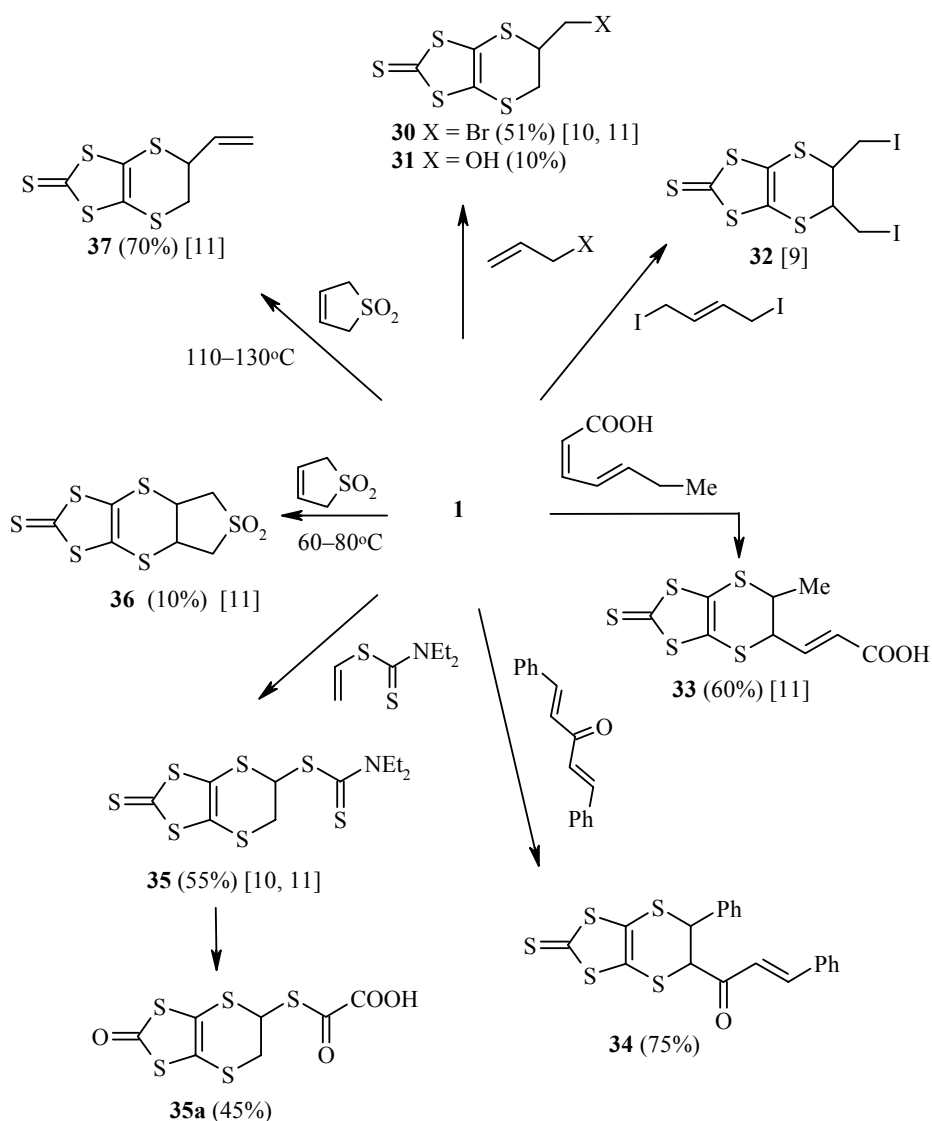
Потенциалы одноэлектронного окисления–восстановления

Соединение	Формула ТТФ	Растворитель для CV*	$E_1$ , В	$E_2$ , В
23a		PhCN	0.56	0.90
24a		PhCN	0.68	0.94
25a		MeCN	0.58	0.82
26a		MeCN	0.60	0.91

\* CV – циклическая вольтамперометрия.

вольтамперометрические характеристики (таблица). Найдено, что по своим донорным свойствам они достаточно близки к бис(этилендитио)-тетратиафульвалену ( $E_1 = 0.57$ ;  $E_2 = 0.733$  В) [18]).

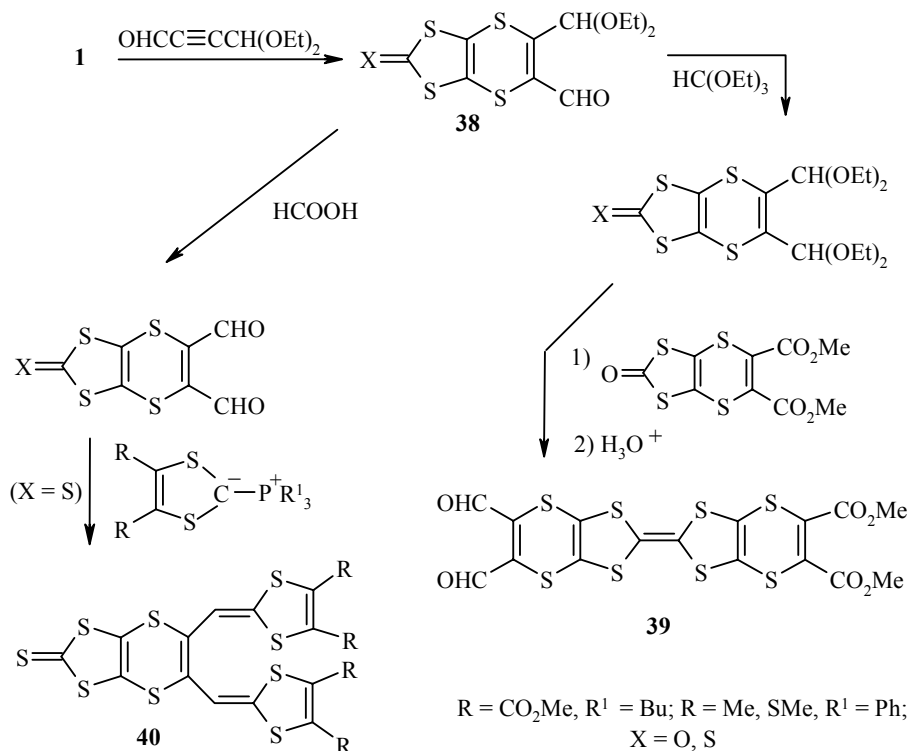
Представляет несомненный интерес исследование взаимодействия диена **1** с диенофильными компонентами такого строения, после присоединения которых у получающегося аддукта остается возможность его дальнейшей химической модификации (активные двойные связи, активные атомы галогенов, функциональные группы), что было сделано, например, в работах [1, 2]. Авторами работы [11] было изучено взаимодействие аллилбромида, 1,4-дииодбутена, аллилового спирта, винилдиэтилдитиокарбамата, сорбиновой кислоты и ее этилового эфира, дибензилиденацетона, а также сульфолена с тритионом **1**. Было показано, что взаимодействие с аллиловым спиртом протекает с невысоким выходом с образованием аддукта **31**. Замена бензола на другие растворители (толуол, диоксан, вода) существенно на выход не влияла. Известно, что сульфолен во многих синтезах проявляет себя как источник бутадиена, поэтому было изучено его взаимодействие с олигомером **1** при разных температурах. Так, в интервале температур 60–80 °С (бензол) сульфолен реагировал как циклическое соединение и образовывал с невысоким выходом тиолтион **36**, содержащий окисленный атом серы. При температуре 100–130 °С (толуол, ксилол) он выступал как источник 1,4-бутадиена и с хорошим выходом давал аддукт **37**, содержащий экзоциклическую двойную связь.



Взаимодействие тритиона **1** с винилдиэтилдитиокарбаматом проводилось в иных условиях – в отсутствие растворителя [10], а именно, в расплаве второго компонента реакции – дитиокарбамата. Выход продукта реакции **35** достаточно высокий (~55%). При нагревании соединения **35** с ацетатом ртути в уксусной кислоте одновременно с обычной заменой группы C=S на C=O происходил гидролиз тиоамидной группы до карбоксильной; продуктом этой реакции являлся тиол-2-он **35a**. Циклизация тритиона **1** с 1,4-дииод-2-бутеном приводила к получению соответствующего ди(иодметильного)замещенного 4,5-бис(этилендитио)-1,3-дитиол-2-тиона **32**, удобного для дальнейшего превращения. Исследовано взаимодействие олигомера **1** с сорбиновой кислотой и ее этиловым эфиром. Во втором случае образовалась плохо разделяемая смесь соединений, в случае же использования самой кислоты в качестве практически единственного продукта реакции было выделено соединение **33**, имеющее свободную карбоксильную группу, используя которую предполагается

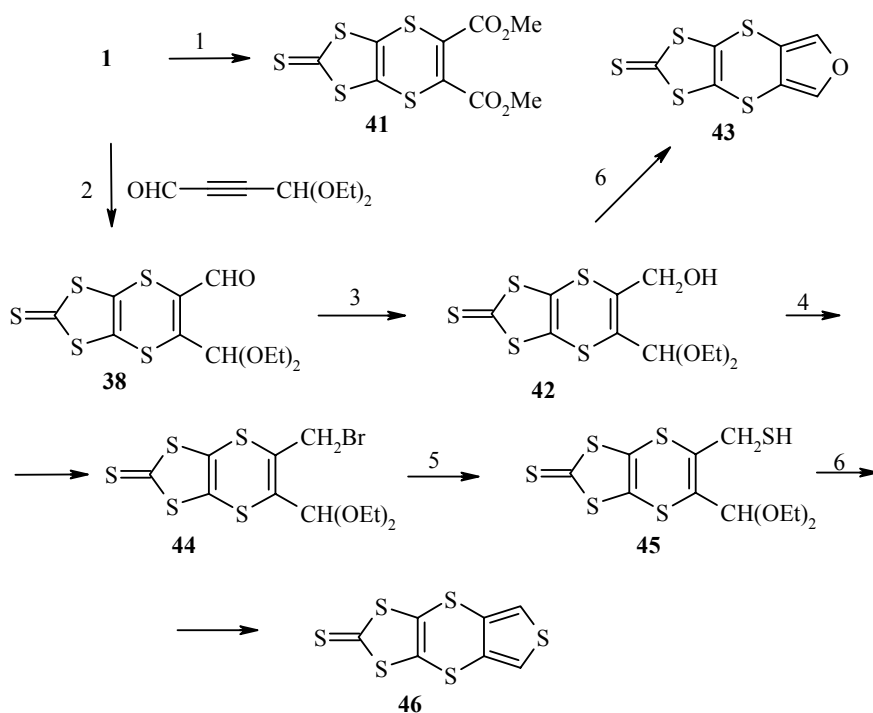
синтезировать эфиры жирных кислот, применяемые для получения пленок Лэнгмюра–Блоджетт. Соединение **34** получено как единственный продукт взаимодействия тритиона **1** и дибензилиденацетона при использовании соотношения как 1:1, так и 2:1. На результат реакции не влияло и изменение температурного режима (бензол → толуол → ксилол).

Авторы работ [19, 20] сообщили о применении тритиона **1** для синтеза S-обогащенных аналогов тетрафульвалена. Авторами исследовано взаимодействие тритиона с альдегидами ацетиленового ряда. Одно из полученных соединений – тион **38** – оказалось удобным синтоном для получения замещенных 1,3-дитиол-2-тионов. Варьирование порядка удаления и введения защиты групп C=O в соединении **38** дает возможность его использования в реакциях конденсации, при этом могут образоваться тетрафульвалены как обычного строения (например **39**), так и "расширенные", т. е. такие, в которых два 1,3-дитиольных кольца тетрафульваленового ядра как бы раздвинуты мостиком сопряженного характера (например соединение **40**).



Используя взаимодействие олигомера **1** с карбонильными производными ацетиленового ряда [19, 20], авторы работы [21] синтезировали интересные 1,3-дитиол-2-тионы **43** и **46**, в которых 1,3-дитиольное кольцо конденсировано с 1,4-дитиинным кольцом, последнее, в свою очередь, конденсировано с тиофеновым или фурановым циклами.





1. Диметилбутиндиолат, 2,6-лутидин, 80 °С, 10 мин; 2. Толуол, 2,6-лутидин, 70 °С, 45 мин;  
 3. NaBH<sub>4</sub>, ТГФ, ~20 °С, 2 мин; 4. PPh<sub>3</sub> + CBr<sub>4</sub>, ТГФ; 5. NaSH, MeOH, ТГФ, -20 °С, 2.5 мин,  
 HCl, 50 °С; 6. HCO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AcOH, ~20 °С, 1 ч

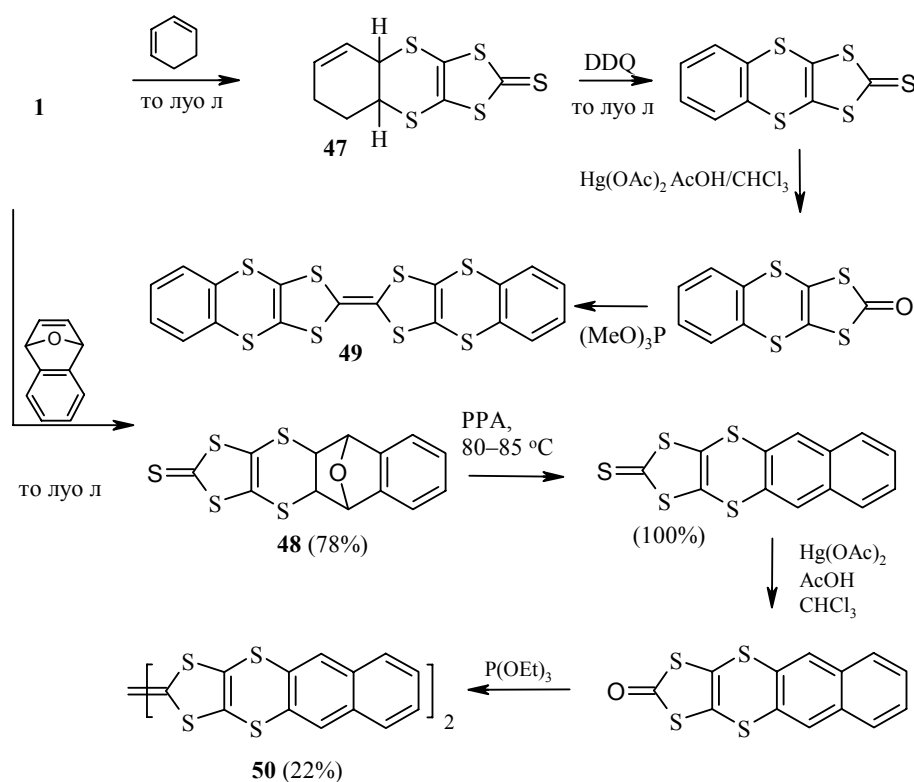
На основании полученных соединений **41**, **43** и **47** были синтезированы симметричные тетратиафульвалены, изучена кристаллическая структура фуранового производного и электрохимическое поведение всех новых тетратиафульваленов. Анализируя взаимодействие показанных выше ди-ацеталей и моноацеталей ацетилендикарбальдегида, самого ацетилендикарбальдегида и других ему подобных ацетиленовых соединений с точки зрения их активности как диенофилов в этих реакциях, авторы [19, 20] смогли сделать некоторые предварительные выводы, касающиеся активности таких диенофилов в реакциях циклоприсоединения [22]. Оказалось, что ди-Е-замещенные алкины активнее монозамещенных (Е-заместитель у ацетиленовой связи, а именно – CN, CHO, CH(OR)<sub>2</sub>, COR, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>). Монозамещенные, содержащие функциональные группы алкины с одним незамещенным положением активнее R-замещенных, последние более активны, чем ди-R-замещенные (R – группы донорного характера), которые практически инертны в этих взаимодействиях.



Предварительно можно утверждать, что, чем выше электрофильность заместителя E, тем выше реакционная способность алкина, содержащего этот заместитель: CN ≈ CHO > CO<sub>2</sub>R > COR.

На основе взаимодействия олиго(1,3-дителиол-2,4,5-трителиона) **1** с циклами, имеющими несколько двойных связей, были получены 1,3-дителиол-2-тионы линейного строения **47**, **48** [23]. Авторы предполагали, что замена периферийной 1,2-этандиильной группы в молекуле бис(этилендитио)-

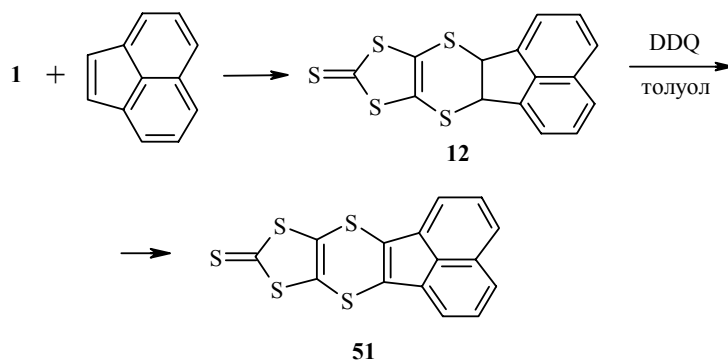
тетратиафульвалена на конденсированные ароматические кольца приведет к увеличению объема элементарной ячейки и, кроме того, к сопутствующему  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию ароматических колец, способствующему возникновению новых возможных типов упаковок. Именно этими мотивами руководствовались авторы, стремясь получить два бис(этилендитио)тетратиафульваленовых производных – дибензопроизводное **49** и динафтопроизводное **50**.



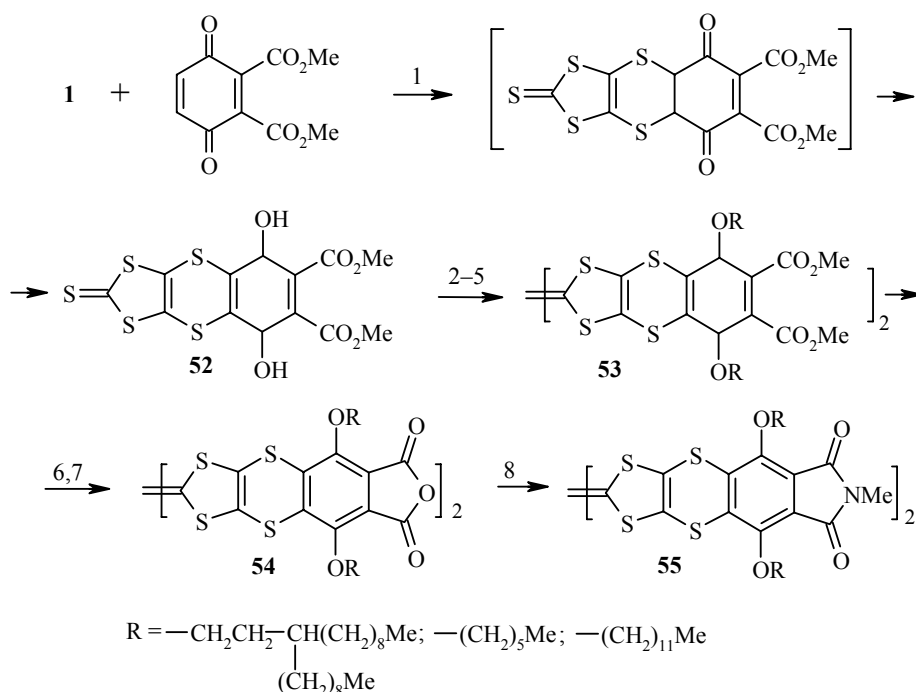
DDQ – дихлордицианохинон

Нужно отметить, что дибензопроизводное **49** было получено ранее пятистадийным синтезом из 1,2-димеркаптобензола, общий выход целевого соединения составил в этом случае лишь 4% [21]. Дж. Вильямс и сотр. использовали [4+2]-циклоприсоединение олиго(1,3-дитиол-2,4,5-трициона) **1** к соответствующим олефинам как ключевую стадию в синтезе аннелированных производных бис(этилендитио)тетратиафульвалена, в этом случае выход соединения **49** составил 37% [24].

Реакцией 1,3-дитиол-2,4,5-трициона с аценафтенем был получен упомянутый ранее циклоаддукт **12**, дегидрированием которого под действием дихлордицианохинона был синтезирован 1,3-дитиол-2-тион **51** [13]; на основании полученных тионов были синтезированы тетратиафульвалены и их соли с тетрацианохинониметанами [25].



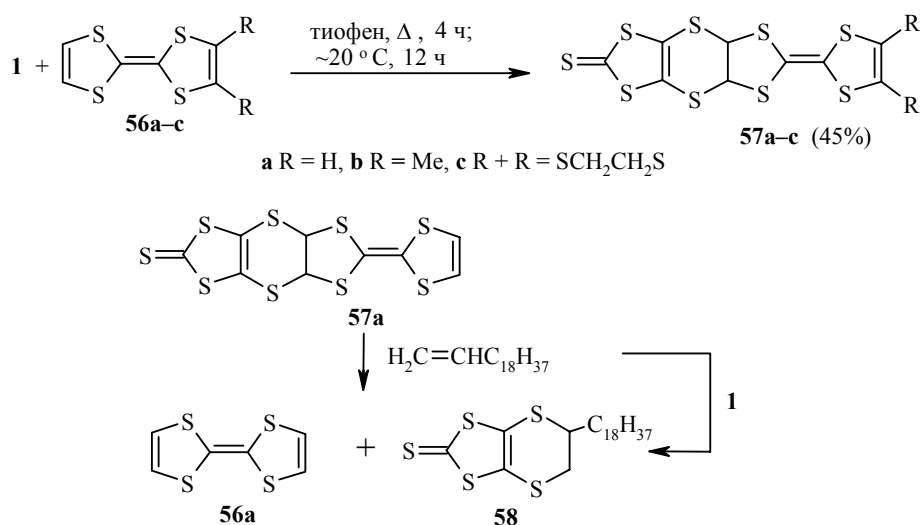
На основе 1,3-дитиол-2-тиона **52**, полученного [4+2]-циклоприсоединением замещенного хинона к тритиону **1** в ТГФ, были синтезированы тетраафульвалены **53–55**, проявляющие свойства жидких кристаллов [26].



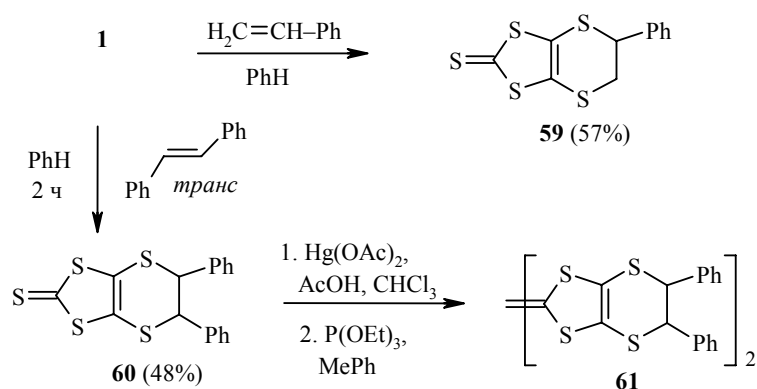
1. ТГФ,  $\Delta$ , 8 ч; 2.  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 4-N,N-диметиламинопиридин (DMAP),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2 ч, 94%;
3.  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{AcOH}$ , 4 ч, 94%; 4.  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{PhH}$ ,  $\Delta$ , 5 ч, 60%; 5.  $\text{RX}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ДМФА,  $\Delta$ , 74–94%;
6.  $\text{KOH}$ , ТГФ,  $\text{MeOH}$ ,  $\Delta$ , 5 ч, 78%; 7. 90 °С, вакуум, 5 ч, 88%; 8.  $\text{MeNH}_2 \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMAP, ДМФА,  $\text{CHCl}_3$ , 3 Å молекулярные сита, 80 °С, 3 дн, 60%

[4+2]-Циклоприсоединение такого типа нашло интересное применение в работах [27, 28]. В качестве непредельного компонента использовали тетраафульвалены **56a–c** (тетраафульвален, 6,7-диметилтетраафульвален и 6,7-этилендитиотетраафульвален), двойная связь которых известна как очень неактивная. Реакции проводили в кипящем тиофене, в результате получали соответствующие циклоаддукты **57a–c** с достаточно

высокими выходами, особенно для случая 6,7-этилендитиотетрафульвалена **57c**. Оказалось, что взаимодействие соединения **1** с тетрафульваленом **56a** обратимо. Так, при нагревании циклоаддукта **57a** в кипящем толуоле было выделено 60–68% исходного соединения **56a**. Уменьшение, а не увеличение выхода с увеличением длительности нагревания, наблюдалось и при взаимодействии тритиона **1** с дициклопентадиеном [11]. Интересно, что при нагревании **57a** в толуоле в присутствии эйкозена, кроме тетрафульвалена **56a**, образуется соответствующий 1,3-дителиол-2-тион **58** с выходом 70–75%, который мог бы быть напрямую синтезирован реакцией соединения **1** с эйкозеном в условиях [4+2]-циклоприсоединения.

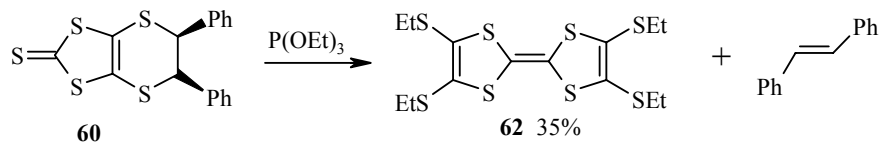


В качестве диенофила в реакциях с соединением **1** были также использованы *транс*-стильбен и стирол [29].

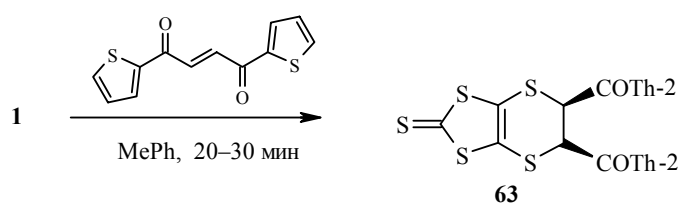


Несколько позже этими же авторами [30] было найдено, что при кипячении полученного 4,5-( $\alpha, \alpha'$ -дифенилэтилендитио)-1,3-дителиол-2-тиона **60** в чистом триэтилфосфите (без растворителя) происходит отщепление *транс*-стильбена, что доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ , Фурье, УФ, масс-спектрологии, и образуется тетра(этилтио)тетрафульвален **62** вместо

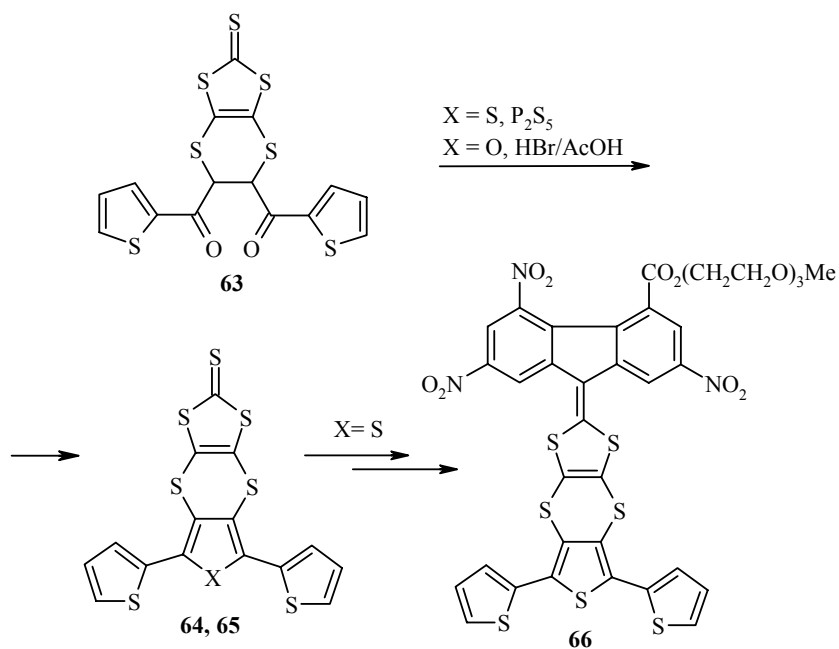
ожидаемого тетраиафульвалена **61**. Этот факт служит косвенным доказательством обратимости реакций олигомера тритиона **1** с непредельными соединениями. Считается, что происходит атака фосфора на  $sp^3$ -атом углерода и затем перегруппировка Арбузова [30].



При взаимодействии тритиона **1** с 1,2-ди( $\alpha$ -теноил)этиленом с хорошим выходом (73% на хроматографически очищенное вещество) образуется устойчивый *транс*-дикетон **63**, содержащий фрагменты тиофена [31].

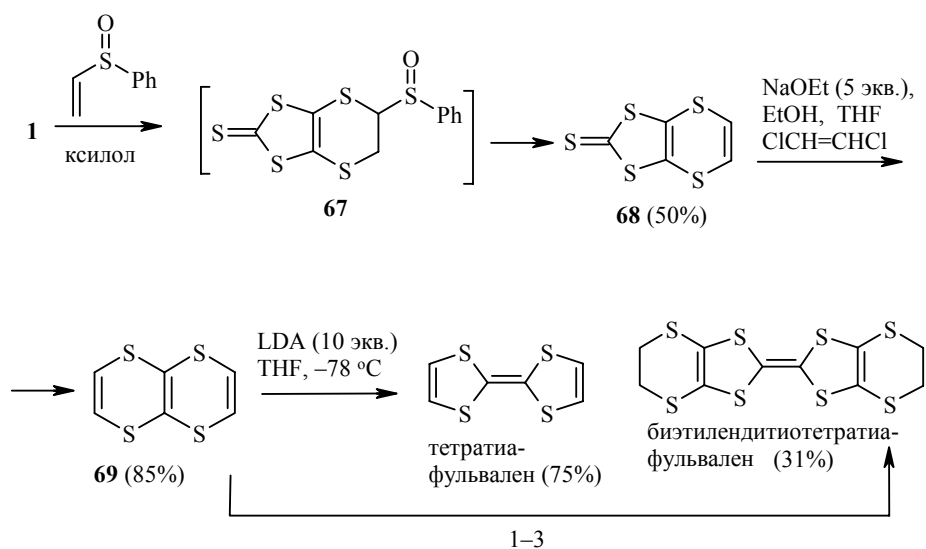


Высокий выход конечного продукта реакции **63** достигался за счет использования избытка олигомера **1**, в противном случае выход резко снижался. Считают, что это происходит из-за взаимодействия получающегося аддукта с олигомером **1**. 1,3-Дитиол-2-тион **63** был использован для получения соответствующих производных фурана **64** и тиофена **65**. На основе 1,3-дителиол-2-она **65**, аннелированного с ядром замещенного тиофена, была синтезировано соединение **66**, молекула которого содержит как электронодонорный, так и электроноакцепторный фрагменты [31].



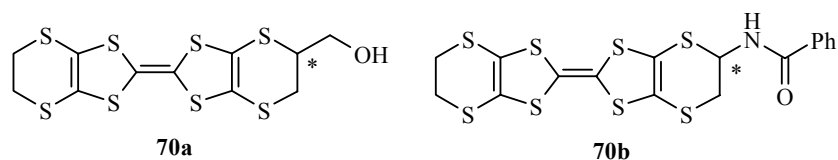
Соединения **63–66** представляют интерес как мономеры для получения тиофенсодержащих полимеров, так как  $\alpha$ -положения входящих в их состав тиофеновых колец свободны и пригодны для участия в полимеризации.

Кипячением соединения **1** в ксилоле [32] с фенилвинилсульфоксидом, синтетическим эквивалентом ацетилена в реакциях Дильса–Альдера, через образование промежуточного аддукта **67** был получен 4,5-винилен-дителио-1,3-дитиол-2-тион **68**. Далее его использовали для получения 1,4,5,8-тетратиафталина **69**, который, изомеризуясь в щелочной среде (избыток, диизопропиламида лития,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ), образует незамещенный тетрациафульвален, а в присутствии 1,2-дибромэтана и серы – образует биэтилендитиотетратиафульвален, например, [см. 33].

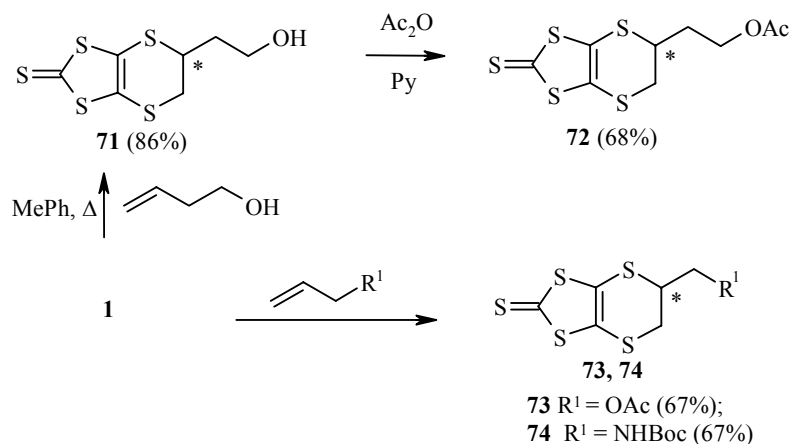


1. Диизопропиламид лития (LDA), 10 экв., ТГФ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ;
2.  $\text{S}_8$ , 4.1 экв.,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3.  $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ,  $24\text{ }^\circ\text{C}$ , 30%

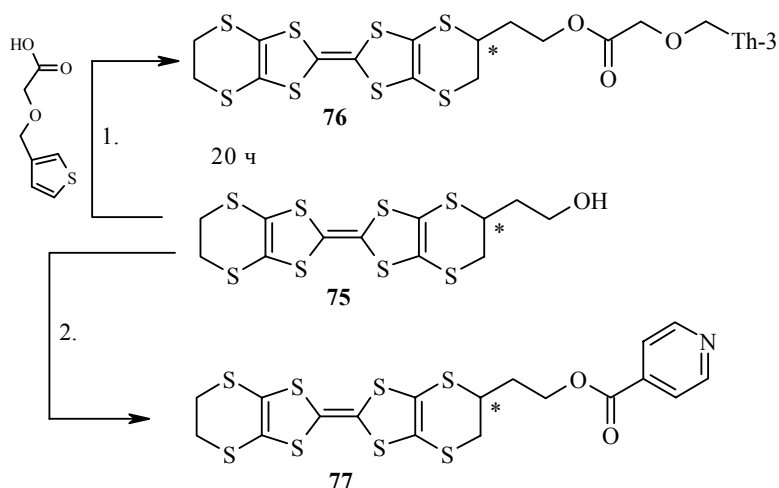
Олигомер тритиона **1** при взаимодействии с несимметрично замещенными алкенами образует аддукты, имеющие в составе 1,4-дитиинового цикла асимметрические центры, что может быть использовано, по утверждению авторов работ [34, 35], для получения хиральных проводящих систем. Ниже показаны некоторые из исследованных в этой работе тетрациафульваленов.



В работе [35], в частности, описаны получение и превращения замещенных 1,3-дитиол-2-тионов **71–74**, содержащих асимметрический атом углерода.



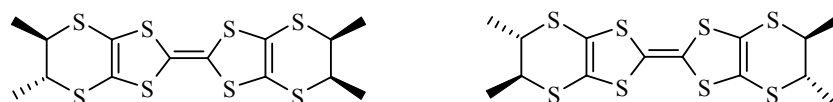
Полученный этим методом и вряд ли доступный другими методами гидроксилсодержащий 1,3-дитиол-2-тион **71** стал ключевым соединением в синтезе группы тетраэтилендитиотетратиэфульваленов **75–77**, которые можно рассматривать как монозамещенные биэтилендитиотетратиэфульвалены. Так, после замены в ацильном производном **72** группы C=S на C=O действием  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  в  $\text{AcOH}$  и  $\text{CHCl}_3$ , последующего сшивания полученного в результате 1,3-дитиол-2-она с 1,3-дитиол-4,5-этилендитио-2-тионом и удаления защитной группы действием ТГФ/НСl был синтезирован несимметричный тетраэтилендитиотетратиэфульвален **75**, исходя из которого были получены функционально замещенные тетраэтилендитиотетратиэфульвалены **76, 77**:



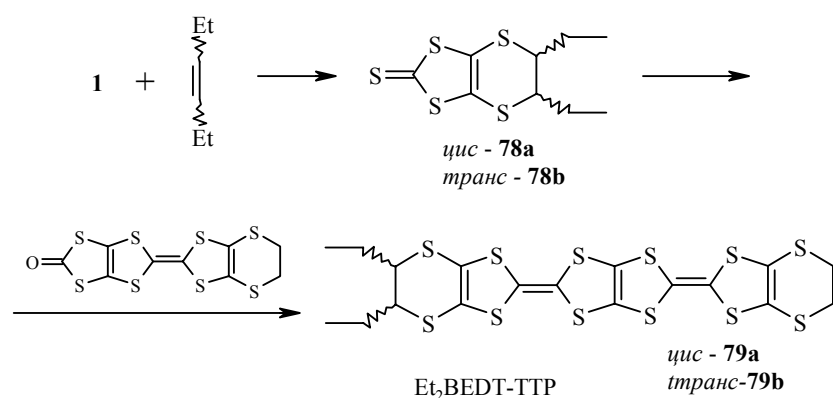
1. DCC – дициклогексилкарбодиимид, DMAP – 4-диметиламинопиридин,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 ч;
2. Хлорангидрид изоникотиновой к-ты, пиридин

Во многих работах, касающихся исследования реакций олигомера

трипиона **1**, показано, что его взаимодействие с непредельными соединениями протекает стереоспецифически, особенно в случае использования *транс*-формы непредельного соединения, например, [2, 5, 36]. После взаимодействия трипиона с алкенами заместители в полученном аддукте могут находиться либо в *цис*-, либо в *транс*-форме. Если при дальнейшем сшивании под действием триалкилфосфитов или других реагентов использовать разные 1,3-дителиол-2-тионы (-2-оны), например, одна половина – *транс*, другая – *цис*, то можно ожидать получение нескольких разных тетраиафульваленов [35], например.



Эта особенность была использована для получения органического проводника, содержащего стереохимически построенные стопки донора – соли состава –  $(Et_2BEDT-TTP)_2HgI_3$ , схема получения, состав донора **79** в этой соли показаны ниже [37].



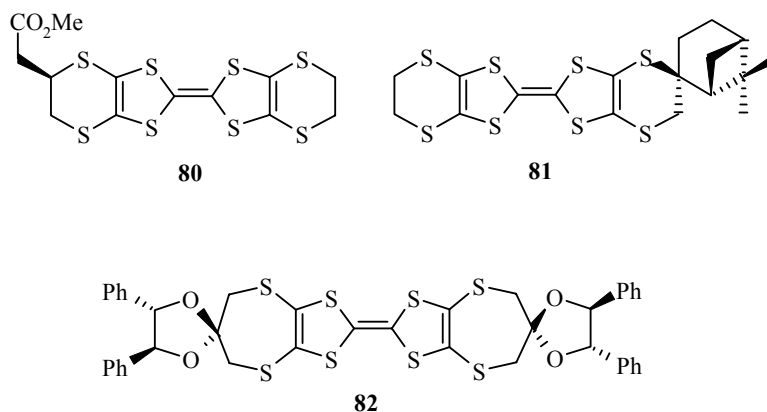
Et<sub>2</sub>BEDT-TTP – диэтил(бисэтилендитиотетраиафульвален)тетраиапентален

При использовании на первой стадии 100% *транс*-3-гексена в результате взаимодействия был выделен стереохимически чистый *транс*-1,3-дителиол-2-тион (**78b**), при использовании *цис*-гексена, содержащего 4% *транс*-формы, получена смесь изомеров (выход 23%, **78a** : **78b** = 85 : 15, на основании данных спектров ЯМР <sup>1</sup>H). При сшивании *транс*-изомера **78b** с 5-(4,5-этилендитиол-1,3-дителиол-2-илиден)-1,3,4,6-тетраиапентален-2-оном под действием триметилфосфита получен только *транс*-изомер **79b** (выход 25%). Диастереомеры **78a,b** и **79a,b** достаточно четко различаются между собой по химическим сдвигам метиновых протонов:

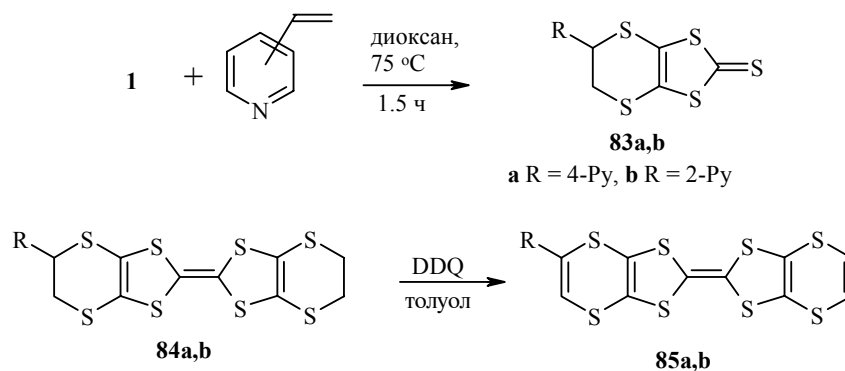
3.51 и 3.10 (*цис*- и *транс*-) для 1,3-дителиолтионов **78a,b**, 3.39 и 2.99 м. д.



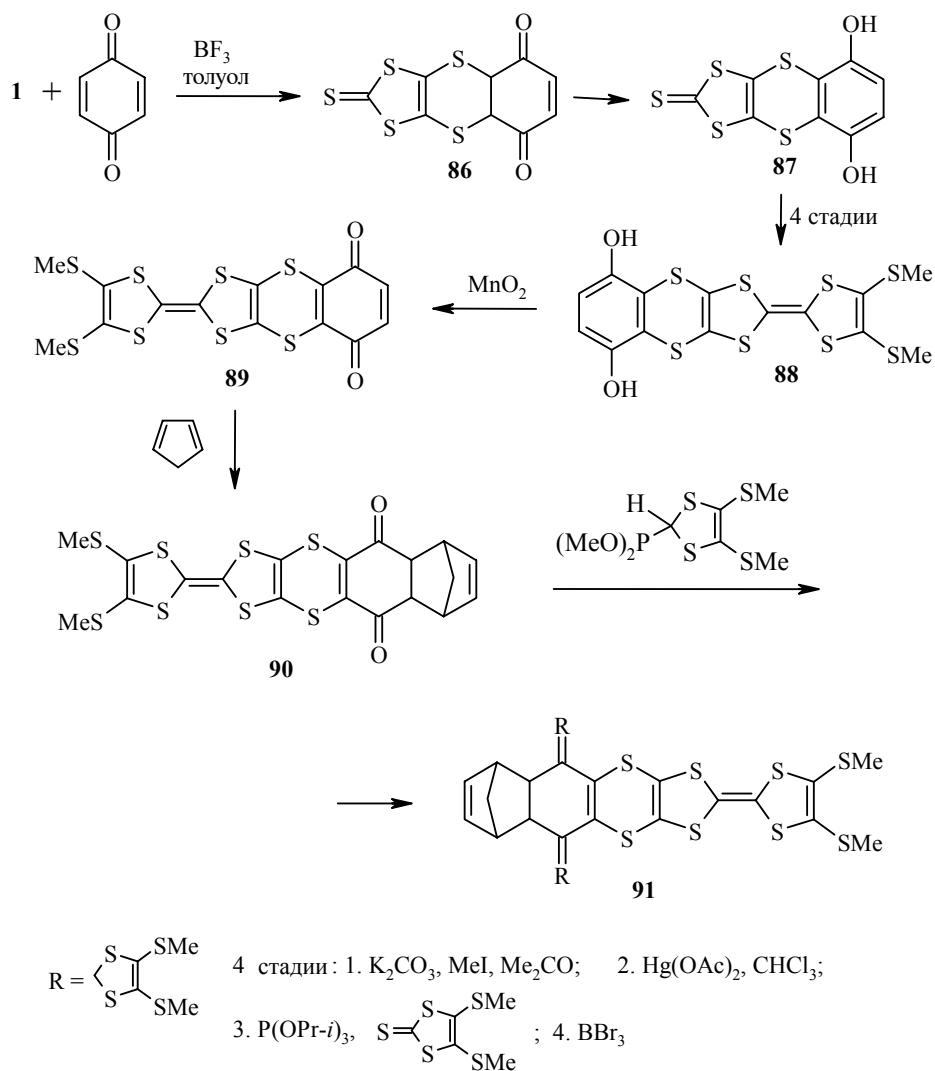
для тетратиафульваленов **79a,b**. Разделить хроматографически смесь *цис*-, *транс*-изомеров не удалось из-за близости значений  $R_f$ . Используя это же свойство, в работе [38] получили энантимерно чистые тетратиафульвалены **80–82**.



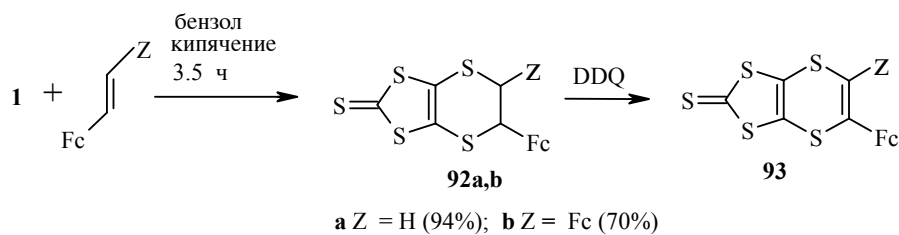
Взаимодействием тритиона и 2(4)-винилпиридина были синтезированы аддукты **83a,b** [39], окисленные до 1,3-дителиол-2-онов, и кросс-сочетанием получены несимметричные тетратиафульвалены **84a,b** – монозамещенные бис(этилендитио)тетратиафульвалены. Кипячением в толуоле в присутствии дихлордифенилхинона в соединения **84a,b** вводили двойную связь с образованием тетратиафульваленов **85a,b** с выходом 20 и 44% (после хроматографической очистки).



Этими же авторами было исследовано взаимодействие олигомера тритиона **1** с *n*-бензохиноном [40]. Было показано, что при проведении реакции в стандартных для этого взаимодействия условиях выход целевого соединения **86** составляет лишь 1%. При добавлении  $\text{VF}_3$  выход несколько повышается (до 10%). На основе полученных 1,3-дителиол-2-тионов **86** и **87** кросс-сочетанием были последовательно синтезированы тетратиафульвалены **88–90**, и, в конечном итоге, был получен тетратиафульвален **91**, имеющий перекрещивающиеся фрагменты.



Олигомер 1,3-дителиол-2,4,5-триониона **1** использовали для получения 1,3-дителиол-2-тионов **92** и **93**, включающих ферроценовые фрагменты [41]. Известно, что ферроцен привлекает очень большое внимание из-за своих интересных и разнообразных свойств, например, он является электронодонором, обладает обратимыми окислительно-восстановительными, а также каталитическими свойствами. Ниже приведена схема этих превращений.



Таким образом, видно, что представленное в обзоре взаимодействие олигомера 1,3-дитиол-2,4,5-трисиона с непредельными соединениями является весьма продуктивным и чаще всего единственным методом синтеза 1,3-дитиол-2-тионов, включающих в свой состав замещенный 1,4-дитиинновый цикл.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-03-96035-Урал, № 05-03-32849а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я. Я. Каценс, Я. Н. Крейцберга, А. с. СССР 1428753; *Б. И.*, № 37 (1988).
2. О. Я. Нейланд, Я. Я. Каценс, Я. Н. Крейцберга, *ЖОрХ*, **25**, 658 (1989).
3. N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis*, 215 (1995).
4. J. C. Lodmell, W. C. Anderson, M. F. Hurley, J. Q. Chambers, *Anal. Chim. Acta*, **129**, 49 (1981).
5. В. Ю. Ходорковский, Г. Г. Пукитис, А. Я. Пупловский, А. С. Эджиня, О. Я. Нейланд, *ХГС*, 131 (1990).
6. H. Li, D. Zhang, Yu Xu, W. Xu, G. Yu, X. Li, D. Zhu, *Synth. Met.*, **123**, 385 (2001).
7. H. Li, D. Zhang, B. Zhang, Y. Yao, W. Xu, D. Zhu, Zh. Wang, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2063 (2000).
8. Р. С. Медне, Я. Я. Каценс, И. Л. Краупша, О. Я. Нейланд, *ХГС*, 1317 (1991).
9. A. I. Kotov, C. Faulmann, P. Cassoux, E. V. Yagubskii, *J. Org. Chem.*, **59**, 2626 (1994).
10. Г. Г. Абашев, В. С. Русских, Е. В. Шкляева, *ЖОрХ*, **31**, 1705 (1995).
11. Г. Г. Абашев, Е. В. Шкляева, А. Г. Тенишев, в кн. *Перспективы естественных наук на Западном Урале, Сб. матер. междунар. конф.*, Пермь, 2001, т. 1, с. 8.
12. G. G. Abashev, E. V. Shklyayeva, V. S. Russkikh, S. Krol, *Mendeleev Commun.*, 157 (1997).
13. M. R. Bryce, A. K. Lay, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 801 (1999).
14. Г. Г. Абашев, Е. В. Шкляева, К. Ю. Лебедев, А. Н. Недугов, С. Н. Попов, И. В. Осоргина, в кн. *Международная конференция по химии гетероциклических соединений, посвященная 90-летию со дня рождения профессора Алексея Николаевича Коста*, Москва, МГУ, 2005, с. 99.
15. Р. В. Писарев, В. В. Калашников, А. И. Котов, Е. Б. Ягубский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 775 (1996).
16. I. Hellberg, K. Balodis, M. Moge, P. Korall, I.-U. Von-Schultz, *J. Mater. Chem.*, **7**, 31 (1997).
17. Ya. Yoshiro, T. Masaaki, I. Kenichi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **380**, 203 (2002).
18. H. Nishikawa, *Database of Organic Conductors* <http://www.ossu.kyoto-u.ac.jp/database/1synt/TTFderiv1.PDF>.
19. P. Leriche, A. Gorgues, M. Jubault, J. Becher, S. Uriel, J. Orduna, J. Garin, *Synth. Met.*, **70**, 1143 (1995).
20. Ph. Leriche, A. Gorgues, M. Jubault, J. Becher, J. Orduna, J. Garin, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1275 (1995).
21. R. Berridge, I. M. Serebryakov, P. J. Skabara, E. Orti, R. Viruels, R. Pou-Amerigo, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2822 (2004).
22. A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Salle, *Chem. Rev.*, **104**, 5551 (2004).
23. J. P. Parakka, A. M. Kini, J. M. Williams, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8085 (1996).
24. J. P. Parakka, A. M. Kini, J. M. Williams, *Synth. Met.*, **86**, 805 (1997).
25. M. R. Bryce, A. K. Lay, A. Chesney, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, U. Buser, F. Gerson, P. Merstetter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 755 (1999).
26. R. A. Bissell, N. Boden, R. I. Bushby, C. W. G. Fishwick, E. Holland, B. Movaghar, G. Ungar, *Chem. Commun.*, 113 (1998).
27. V. Y. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Synth. Met.*, **56**, 1931 (1993).
28. V. Y. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Synthesis*, 1071 (1992).
29. D.-Y. Noh, H.-J. Lee, J. Hong, A. E. Underhill, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7603 (1996).
30. H.-J. Lee, D.-Y. Noh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 340 (1998).
31. P. J. Skabara, I. M. Serebryakov, D. M. Roberts, I. F. Perepichka, S. J. Coles,

- M. B. Hurthouse, *J. Org. Chem.*, **64**, 6418 (1999).
32. R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, J. M. Royo, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5207 (2000).
  33. R. L. Meline, R. L. Elsenbaumer, *Synthesis*, 617 (1997).
  34. J. D. Wallis, J.-P. Griffiths, *J. Mater. Chem.*, **15**, 347 (2005).
  35. J.-P. Griffiths, R. J. Browan, A. Arola Arnal, G. Appleby, J. D. Wallis, *J. Phys. IV Fr.*, **114**, 487 (2004).
  36. A. M. Kini, J. P. Parakka, Urs Geiser, H.-H. Wang, F. Rivas, E. DiNino, S. Thomas, J. D. Dudek, J. M. Williams, *J. Mater. Chem.*, **9**, 883 (1999).
  37. Sh. Kimura, Sh. Hanazato, H. Kurai, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5729 (2001).
  38. J.-P. Griffiths, H. Nie, R. J. Brown, P. Day, J. D. Wallis, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 2155 (2005).
  39. Wei Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1245 (1999).
  40. D. Zhang, W. Xu, Ch. Jia, H. Li, D. Zhu, *ARKIVOC* ii, 165 (2003).
  41. H.-J. Lee, D.-Y. Noh, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2167 (2000).
  42. G. G. Abashev, E. V. Shklyayeva, V. S. Russkikh, S. Krol, *Mendeleev Commun.*, 155 (1997).

Институт технической химии УрО РАН,  
Пермь 614990  
e-mail: gabashev@psu.ru

Поступило в редакцию 17.11.2005

<sup>a</sup>Естественно-научный институт,  
Пермь 614990, Россия  
e-mail: gabashev@psu.ru