

Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер, Ю. В. Гулбис

СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ БИС(ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОНИЛ)ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВ*

2,5-Дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[*b*]фуран в реакциях с бутилксантогенатом калия и *трет*-бутилтригионатом натрия образует продукты нуклеофильного замещения атома хлора — *O*-бутил-*S*-(2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[*b*]фуран-3-ил)ксантогенат и *S*-*трет*-бутил-*S'*-(2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[*b*]фуран-3-ил)тригиокарбонат соответственно. При рециклизации ксантогената в конц. серной кислоте получен 4-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-1,3-дитиол-2-он, который окислен трихлоридом железа до соответствующего бензохинона. Циклизация тригиокарбоната в присутствии трифторуксусной и *n*-толуолсульфоновой кислот привела к 7-гидрокси-5,6,8-трихлор-3а,8б-дигидро-1,3-дитиоло[4,5-*b*]бензо[*d*]фуран-2-тиону.

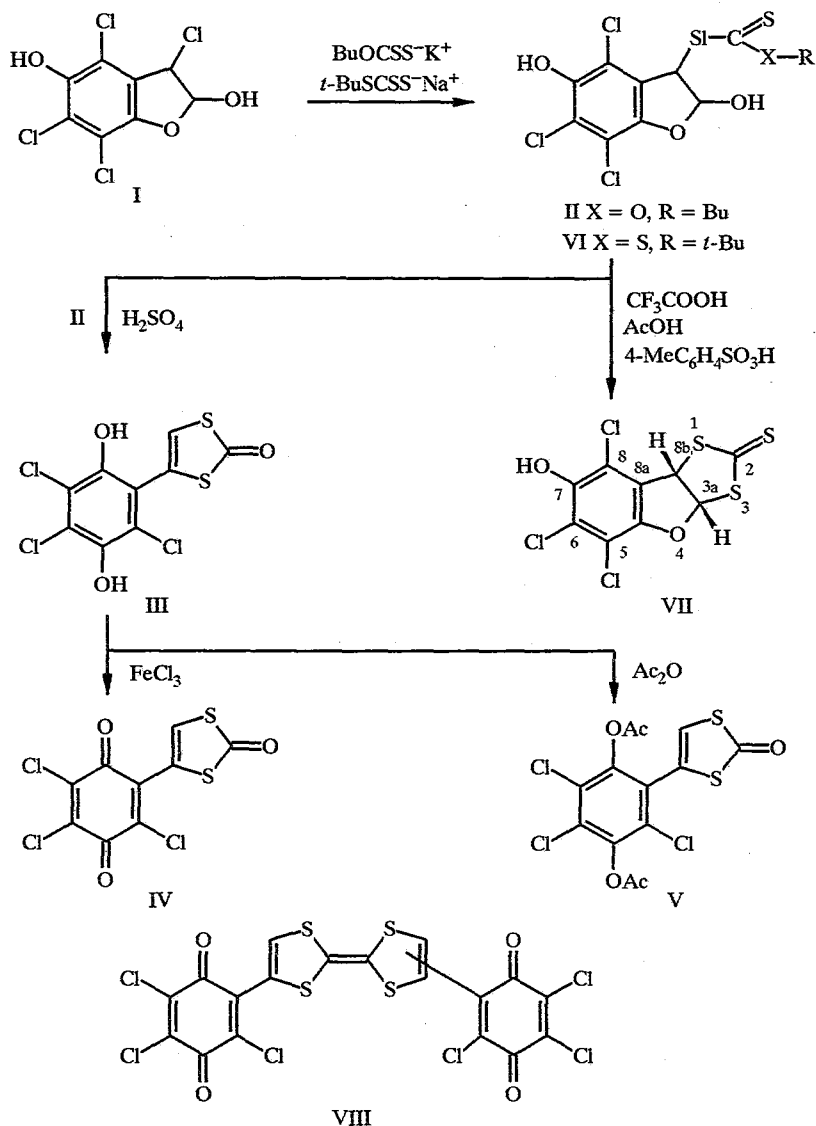
Настоящая работа является продолжением исследований [1—3] по синтезу гетарилзамещенных трихлор-1,4-бензохинонов на основе рециклизации производных универсального синтона 2,5-дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[*b*]фурана (I) [4]. Этим методом легко удается получить 1,4-бензохиноны, С—С связанные с разными гетероциклами, синтез которых прямыми методами построения углерод-углеродной связи между указанными фрагментами весьма сложен [5, 6]. В молекулах соединений такого типа наблюдается внутримолекулярный перенос заряда между электронодонорным гетероциклом и электроноакцепторным фрагментом бензохинона, что отражается в их электронных спектрах.

Ранее нами были получены гетарилзамещенные трихлор-1,4-бензохиноны, содержащие цикл тиазола, тиазолина, селеназола, 1,3,4-тиадиазина или пиразола [1, 2]. Большой интерес представляет изучение возможностей использования упомянутого метода для построения тетрариафульвалена, С—С связанного с двумя остатками трихлор-1,4-бензохинона. Производные тетрариафульвалена — наиболее сильные органические электронодоноры, широко используемые для получения комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей [7—9]. Синтетическими предшественниками тетрариафульвалена являются 1,3-дитиол-2-оны и -2-тионы [7—9]. Цель настоящей работы — синтез их производных, содержащих в качестве заместителя остаток 2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенила, легко окисляемого до соответствующего 1,4-бензохинона.

При взаимодействии бензофурана I с бутилксантогенатом калия получен продукт замещения атома хлора в положении 3 бутилксантогенатной группой — *O*-бутил-*S*-(2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[*b*]фуран-3-ил)ксантогенат (II) (схема 1). Нагревание соединения II с концентрированной серной кислотой приводит к его циклизации с одновременным раскрытием дигидрофуранового цикла и образованием 4-(2,5-дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-1,3-дитиол-2-она (III). Предполагаемый механизм превращения II → III изображен на схеме 2. По-видимому, сначала происходит протонирование гидроксильной группы в положении 2, а после отщепления молекулы воды образовавшийся катион вступает в реакцию внутримолекулярной рециклизации с замыканием цикла

* Посвящается профессору А. Катрицкому в связи с его 70-летием.

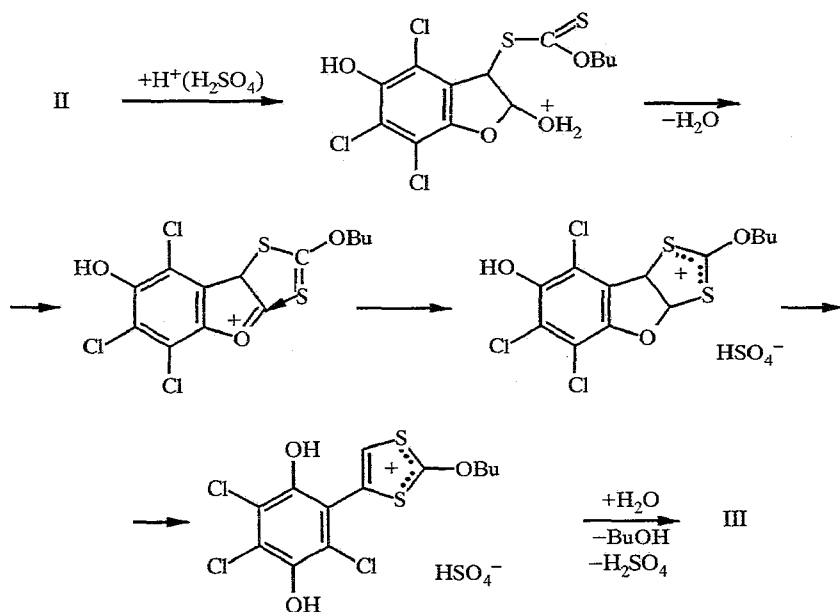
Схема 1



1,3-дитиола и одновременным раскрытием дигидрофуранового цикла. Гидролитическое отщепление бутоксигруппы приводит к образованию соединения III. Окислением последнего трихлоридом железа в водном этаноле получен 4-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)-1,3-дитиол-2-он (IV), а ацилированием уксусным ангидридом — 4-(2,5-диацетокси-3,4,6-трихлорфенил)-1,3-дитиол-2-он (V).

Известен метод построения цикла 1,3-дитиол-2-тиона путем взаимодействия α -галогенкарбонильных соединений с *tert*-бутилтритиокарбонатом натрия и последующей циклизацией в присутствии трифторуксусной и *n*-толуолсульфоновой кислот [10, 11].

При реакции бензофурана I с *tert*-бутилтритиокарбонатом натрия получен *S-tert*-бутил-*S'*-(2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[*b*]фуран-3-ил)тритиокарбонат (VI), однако его циклизация в присутствии трифторуксусной и *n*-толуолсульфоновой кислот привела к трициклическому продукту — 7-гидрокси-5,6,8-трихлор-3*a*,8*b*-дигидро-1,3-дитиоло-[4,5-*b*]бензо[*d*]фуран-2-тиону (VII) (ср. [12, 13]). При попытке осущест-



вить рециклизацию тритиокарбоната VI путем его нагревания в конц. серной кислоте получена трудноразделимая смесь, основным компонентом которой является продукт VII. Осуществить окислительное раскрытие дигидрофуранового цикла и превратить соединение VII в тиоаналог бензохинона IV нам не удалось.

В ИК спектрах кристаллических соединений II и VI наблюдаются полосы, характерные для групп OH (около 3500 и 3400 см^{-1}), а также для валентных колебаний связи C—H бутильной и *трет*-бутильной групп соответственно (в области $2990..2890\text{ см}^{-1}$).

В спектре ПМР соединения II, снятом в растворе $CDCl_3$, кроме сигналов протонов бутильной группы в сильном поле наблюдаются два уширенных синглета при $5,17$ и $6,00$ м. д. протонов 3-Н и 2-Н соответственно. По-видимому, эти протоны имеют взаимное *транс*-расположение и прибор не разрешает их сигналы на две линии из-за низкого значения КССВ ($^3J = 0,5$ Гц) (ср. [12]). Кроме указанных сигналов в рассматриваемом спектре имеются также два малоинтенсивных дублета с КССВ $^3J = 6$ Гц при $5,65$ и $6,22$ м. д., которые можно отнести за счет небольшой примеси (10...12%) *цис*-изомера (ср. [4]). В спектре ПМР соединения VI сигналы так же *транс*-расположенных протонов 3-Н и 2-Н наблюдаются при $5,65$ и $6,22$ м. д. Здесь наблюдается спиновое взаимодействие ($^3J = 5$ Гц) между 2-Н и 2-ОН протонами. В спектре ПМР трициклического соединения VII имеются два дублетных сигнала при $7,00$ (3a-Н) и $6,18$ (8b-Н) м. д. соответственно с КССВ $^3J = 7,6$ Гц, указывающей на их *цис*-расположение. Этот спектр хорошо согласуется с данными спектров ПМР для известных трициклических аналогов соединения VII [12].

В ИК спектре кристаллического соединения III полоса валентных колебаний группы C=O 1,3-дитиол-2-она наблюдается при весьма низких частотах для карбонильного поглощения — 1632 см^{-1} (в растворе диоксана повышается до 1650 см^{-1}), что, однако, соответствует литературным данным [14]. В спектре имеются также широкие полосы в интервале $3490..3325\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям ассоциированных групп OH. В спектре ПМР соединения III проявляется синглет протона 5-Н дитиольного цикла и уширенный сигнал протонов групп OH.

В ИК спектре кристаллического хинона IV имеется две раздвоенные полосы карбонильного поглощения при 1682, 1672 (C=O хинона) и 1644, 1634 см^{-1} (C=O дитиолона) и отсутствует поглощение групп OH. В спектре, снятом для раствора в диоксане, карбонильное поглощение проявляется в виде двух четких узких полос при 1692 и 1652 см^{-1} соответственно. В спектре ПМР хинона IV наблюдается только один синглет протона 5-H дитиолона. В его УФ спектре имеется интенсивная полоса поглощения при 276, которую можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в системе бензохинона [15], и менее интенсивная полоса при 350 нм, отвечающая $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в цикле дитиолона. Кроме них в спектре наблюдается полоса внутримолекулярного переноса заряда при 465 нм, гипсохромно сдвинутая по сравнению с аналогичными полосами в спектрах ранее синтезированных нами трихлорзамещенных 1,4-бензохинонов, связанных связью C—C с азотсодержащими гетероциклами [1—3].

В ИК спектре диацетилпроизводного V наблюдаются полосы группы C=O при 1785 (ацетил) и 1653 см^{-1} (дитиолон), а поглощение группы OH отсутствует. В его спектре ПМР имеется два синглета, отвечающих сигналам протонов двух неэквивалентных ацетильных групп, и синглет протона в положении 5 дитиолона.

Наши попытки превратить соединения III и V в бис(трихлор-1,4-бензохинонил)тетратиафульвалены (VIII, два изомера) методом деоксигенации [16] при действии на них триэтилфосфита не увенчались успехом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Spesord M-80 для суспензий в нуйоле (область 1900...1500 см^{-1} , призма NaCl) и гексахлорбутадие (область 3800...2000 см^{-1} , призма LiF) и насыщенных растворов в диоксане. Электронный спектр снят на приборе Spesord M-40 для раствора в этаноле (концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Спектры ПМР получены на приборе Bruker H-90 (90 МГц) в растворах CDCl_3 , внутренний стандарт TMC.

Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинках с закрепленным слоем силикагеля Silufol UV-254, элюент этилацетат—четыреххлористый углерод, проявление УФ светом и иодом.

2,5-Дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[b]фуран (I) получен по методике работы [4].

О-Бутил-S-(2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фуран-3-ил)ксантогенат (II). К раствору 1,45 г (5 ммоль) бензофурана I в 25 мл метанола при перемешивании (магнитная мешалка) и 20 °C в течение 15...20 мин по каплям добавляют раствор 1 г (5,3 ммоль) бутилксантогената калия в 25 мл метанола. Реакционную смесь перемешивают при 20 °C еще 6 ч, затем выливают в 200 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 1,9 г (95%) бесцветных кристаллов соединения II. $T_{\text{пл}}$ 118...120 °C. После перекристаллизации из четыреххлористого углерода $T_{\text{пл}}$ 122...123 °C, R_f 0,78 (этилацетат—четыреххлористый углерод, 2 : 3). ИК спектр: 3538 (ОН), 3370 (ОН), 2962, 2964, 2874 (СН бутильной группы), 1612, 1586 см^{-1} . Спектр ПМР: 0,91 (3Н, т, $^3J = 7$ Гц, CH_3); 1,38 (2Н, секстет, $^3J = 7$ Гц, CH_2CH_2); 1,72 (2Н, кв, $^3J = 7$ Гц, CH_2); 3,22 (1Н, шир. с, 2-ОН, исчезает после добавления D_2O); 4,58 (2Н, т, $^3J = 7$ Гц, CH_2O); 5,17 (1Н, с, 3-Н); 5,56 (1Н, шир. с, 5-ОН, исчезает после добавления D_2O); 6,00 м. д. (1Н, с, 2-Н). Найдено, %: С 38,43; Н 3,02; Cl 26,63; S 15,90. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 38,67; Н 3,25; Cl 26,35; S 15,88.

4-(2,5-Дигидрокси-3,4,6-трихлорфенил)-1,3-дитиол-2-он (III). Смесь 0,8 г (2 ммоль) соединения II и 4 мл конц. серной кислоты выдерживают при 60...65 °C 1 ч, охлаждают и выливают в 40 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 0,65 г (98%) светло-фиолетовых кристаллов неочищенного продукта III. Для очистки кристаллы кипятят с 30 мл бензола, в который добавляют небольшое количество силикагеля, горячий раствор фильтруют, затем упаривают до объема 10 мл и оставляют кристаллизоваться. Через 20 ч бесцветные кристаллы продукта III отфильтровывают, промывают бензолом и высушивают. Выход 76%. $T_{\text{пл}}$ 176...177 °C, R_f 0,73 (этилацетат—четыреххлористый углерод, 2 : 3). ИК спектр (в нуйоле):

3490, 3414, 3325 (ОН), 1632 (C=O), 1608 cm^{-1} ; в диоксане: 1650 cm^{-1} (C=O). Спектр ПМР: 5,62 (2H, уш. с, 2ОН); 6,70 м. д. (1H, с, 5-Н). Найдено, %: С 33,06; Н 0,89; Cl 32,66; S 19,55. $\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 32,79; Н 0,92; Cl 32,27; S 19,46.

4-(3,5,6-Трихлор-1,4-бензохинон-2-ил)-1,3-дителил-2-он (IV). К раствору 0,33 г (1 ммоль) соединения III в 10 мл этанола при перемешивании (магнитная мешалка) и 20 °C в течение 2...3 мин по каплям добавляют 40 мл 20% водного раствора трихлорида железа. Реакционную смесь интенсивно перемешивают при 20 °C еще 1 ч, затем осадок отделяют, промывают водой и высушивают. Получают 0,32 г (97%) темно-красных кристаллов соединения IV. $T_{\text{пл}}$ 165...166 °C, R_f 0,78 (этилацетат—четырёххлористый углерод, 1 : 2). ИК спектр (в нуйоле): 3098, 1682 и 1672 (C=O хинона), 1644 и 1634 (C=O дителилона), 1610, 1564 (C=C хинона), 1518 cm^{-1} ; в диоксане: 1692 (C=O хинона), 1652 (C=O дителилона), 1578 cm^{-1} (C=C хинона). УФ спектр ($\lg \epsilon$): 276 (4,20), 350 (3,12), 465 нм (3,06). Спектр ПМР: 7,16 м. д. (с, 5-Н). Найдено, %: С 33,00; Н 0,27; Cl 31,94; S 19,58. $\text{C}_9\text{HCl}_3\text{O}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: С 32,99; Н 0,31; Cl 32,47; S 19,58.

4-(2,5-Диацетокси-3,4,6-трихлорфенил)-1,3-дителил-2-он (V). Смесь 0,33 г (1 ммоль) соединения III, 5 мл ацетангирида и 3...4 капли ортофосфорной кислоты выдерживают при 80 °C 1 ч, охлаждают и выливают в 50 мл воды. Через 20 ч осадок отделяют, промывают водой и высушивают. Получают 0,4 г (98%) продукта с $T_{\text{пл}}$ 144...145 °C. После перекристаллизации из этанола получают 0,35 г (82%) бледно-желтых игольчатых кристаллов соединения V. $T_{\text{пл}}$ 145...146 °C, R_f 0,73 (этилацетат—четырёххлористый углерод, 1 : 3). ИК спектр: 3104, 2940, 1785 (C=O ацетильных групп), 1653 cm^{-1} (C=O дителилона). Спектр ПМР: 2,30 (3H, с, CH_3); 2,42 (3H, с, CH_3); 6,70 м. д. (1H, с, 5-Н). Найдено, %: С 37,52; Н 1,55; Cl 25,55; S 15,69. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: С 37,74; Н 1,71; Cl 25,71; S 15,50.

С-трет-Бутил-S'--(2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фуран-3-ил)тригиокарбонат (VI). К раствору 1,17 г (4 ммоль) бензофурана I в 30 мл ацетона при перемешивании и температуре 0...5 °C по каплям добавляют раствор 1,0 г (4,46 ммоль) трет-бутилтригиокарбоната натрия (дигидрат) с такой скоростью, чтобы цвет раствора сохранялся желтым (при слишком быстром добавлении раствор становится коричневым). Реакционную смесь перемешивают при 20 °C еще 2 ч, после чего разбавляют 100 мл воды и экстрагируют 100 мл диэтилового эфира. Эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом магния и далее упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода и получают 1,1 г (65%) желтых кристаллов соединения VI. $T_{\text{пл}}$ 160...162 °C (разл.). ИК спектр: 3520 (ОН), 3392 (ОН), 2988, 2964, 2920, 2892, 1418, 1302, 1200, 1080 cm^{-1} . Спектр ПМР: 1,58 (9H, с, Bu-t); 3,42 (1H, д, $^3J = 5$ Гц, 2-ОН, исчезает после добавления D_2O); 5,49 (1H, с, 5-ОН, исчезает после добавления D_2O); 5,53 (1H, с, 3-Н); 5,93 м. д. (1H, д, $^3J = 5$ Гц, 2-Н). Найдено, %: С 37,56; Н 2,72; Cl 24,92; S 22,41. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, %: С 37,28; Н 2,89; Cl 25,40; S 22,97.

7-Гидрокси-5,6,8-трихлор-3а,8b-дигидро-1,3-дителило[4,5-b]бензо[d]фуран-2-тион (VII). В смеси 6 мл безводной уксусной кислоты и 6 мл трифторуксусной кислоты суспендируют 0,42 г (1 ммоль) соединения VI. Добавляют 0,02 г *n*-толуолсульфоновой кислоты и выдерживают реакционную массу при 100 °C 20 мин, после чего кипятят еще 20 мин. Выпавший после охлаждения лимонно-желтый осадок промывают 5 мл смеси (1 : 1) уксусной и трифторуксусной кислоты, потом водой. Получают 0,28 г (81%) соединения VII. $T_{\text{пл}}$ 190...192 °C. ИК спектр: 3300 (ОН), 2976, 1420, 1354, 1202, 1190, 1070 cm^{-1} . Спектр ПМР: 6,18 (1H, д, $^3J = 7,6$ Гц, 3а-Н); 7,00 м. д. (1H, д, $^3J = 7,6$ Гц, 8b-Н). Найдено, %: С 31,51; Н 0,79; Cl 30,51; S 27,04. $\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: С 31,27; Н 0,87; Cl 30,77; S 27,83.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валтер Р. Э., Карливан Г. А., Утинан М. Ф., Гулбис Ю. В. // Сиб. хим. журн. — 1992. — Вып. 4. — С. 39.
2. Valters R., Karlivans G., Gulbis J., Utinans M., Bace A. // Phosph., Sulfur and Silicon. — 1994. — Vol. 95&96. — P. 457.
3. Карливан Г. А., Валтер Р. Э., Баце А. Э., Гулбис Ю. В. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1424.
4. Валтер Р. Э., Лиепиньш Э. Э., Карливан Г. А., Зиньковска В. Р., Утинан М. Ф. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 436.
5. Liebeskind L. S., Riesinger S. W. // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 408.
6. Yoshida S., Kubo H., Saika T., Katsumura S. // Chem. Lett. — 1996. — N 2. — P. 139.
7. Narita M., Pittman, Jr. C. U. // Synthesis. — 1976. — P. 489.

8. Schukat G., Richter A. M., Fanghänel E. // Sulfur Rep. — 1987. — Vol. 7. — P. 155.
9. Schukat G., Fanghänel E. // Sulfur Rep. — 1993. — Vol. 14. — P. 245.
10. Haley N. F., Fichtner M. W. // J. Org. Chem. — 1980. — Vol. 45. — P. 175.
11. Нейланд О. Я., Буте Д. В., Кампаре Р. Б. // ХГС. — 1984. — № 2. — С. 180.
12. Карливан Г. А., Валтер Р. Э., Баце А. Э., Гулбис Ю. В. // ХГС. — 1996. — № 4. — С. 463.
13. Valters R., Karlivans G., Bace A., Gulbis J. // Phosph., Sulfur and Silicon. — 1997. — Vol. 120&121. — P. 411.
14. Lau J., Blanchard Ph., Riou A., Jubault M., Cava M. P., Becher J. // J. Org. Chem. — 1997. — Vol. 62. — P. 4936.
15. Berger S., Hertl P., Rieker A. // The Chemistry of the Quinonoid Compounds / Ed. S.Patai and Z.Rappoport. — Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1988. — Vol. 2, Part 1. — P. 42.
16. Krief A. // Tetrahedron. — 1986. — Vol. 42. — P. 1209.

Рижский технический университет,
Рига LV-1048, Латвия
e-mail: rvalters@acad.latnet.lv

Поступило в редакцию 25.02.98
После переработки 10.06.98