

В. М. Полосин, А. А. Астахов, М. А. Ряшенцева^а

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
2,4,4,7-ТЕТРАМЕТИЛ-4-СИЛАНАФТО[3,2-*b*]ТИОФЕН-9-ОНА

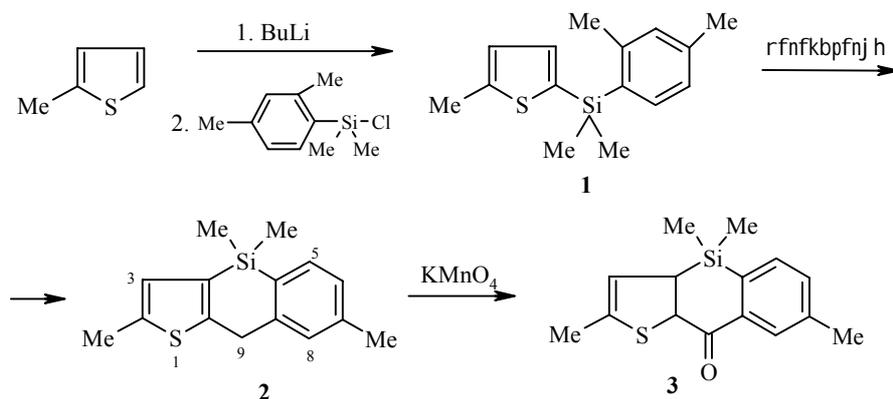
Каталитической дегидроциклизацией диметил(5-метилтиенил-2)(2,4-диметилфенил)силана, сопровождающейся скелетной изомеризацией получен 2,4,4,7-тетраметил-4,9-дигидро-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен, окисленный до 2,4,4,7-тетраметил-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен-9-она, структура которого установлена методом РСА. Осуществлены химические превращения синтезированного кетона: радикальное бромирование бромсукцинимидом, конденсация с фурфуролом в присутствии КОН, восстановление LiAlH₄ и нитрование ацетилнитратом.

Ключевые слова: алюмохромовый катализатор, 2,4,4,7-тетраметил-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен-9-он, бромирование, восстановление, дегидроциклоизомеризация, конденсация, нитрование.

Ранее [1] была показана возможность применения алюмохромового катализатора для высокотемпературных превращений кремнийзамещенных тиофенов. Изучение этих превращений позволило осуществить синтез новых конденсированных кремнийорганических гетероциклов с различными функциональными группами [2, 3].

В настоящей работе на промышленном алюмохромовом катализаторе марки ИМ-2204 при 560–570 °С осуществлена сопровождающаяся скелетной изомеризацией дегидроциклизация диметил(5-метилтиенил-2)(2,4-диметилфенил)силана (**1**), полученного последовательной обработкой 2-метилтиофена бутиллитием и диметил(2,4-диметилфенил)хлорсиланом. Выход жидкого катализата в опытах составил 85–90%. Продуктом реакции дегидроциклоизомеризации исходного силана **1** является 2,4,4,7-тетраметил-4,9-дигидро-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен (**2**). Состав и строение последнего, как и продуктов описанных ниже дальнейших его превращений, хорошо согласуются с результатами элементного анализа и спектральными данными (см. экспериментальную часть). Окислением соединения **2** KMnO₄ в ацетоне синтезирован кетон **3** (полоса $\nu_{C=O}$ в ИК спектре находится при 1630 см⁻¹). Рентгеноструктурное исследование* соединения **3** однозначно подтверждает строение продукта дегидроциклизации. Общий вид молекулы **3** показан на рисунке. Молекула занимает частное положение на кристаллографической плоскости "m". Координаты атомов и изотропные тепловые параметры, валентные углы и длины связей приведены в табл. 1–3. Данные табл. 2, 3 свидетельствуют о том, что длины связей и валентные углы в кетоне **3** имеют обычные значения [4].

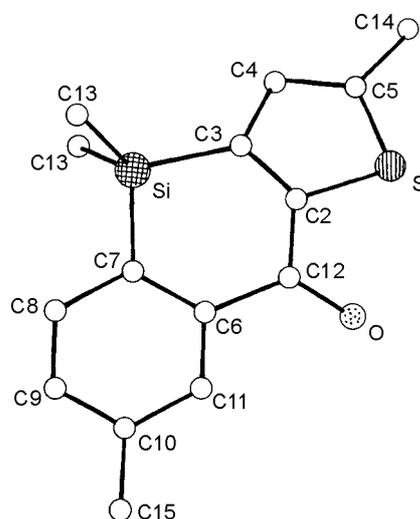
* Исследование проведено В. А. Тафеенко, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.



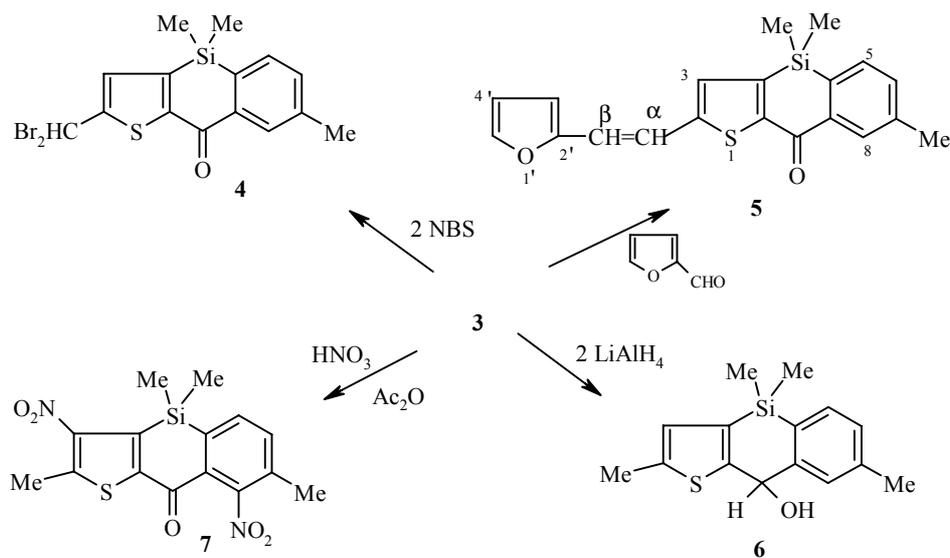
Трициклическая конденсированная система кетона **3**, включающая тиофеновый и содержащий карбонильную группу силанафталиновый фрагменты, имеет несколько потенциальных реакционных центров и представляет поэтому интерес как основа для построения разнообразных новых соединений.

Нами были изучены радикальное бромирование, конденсация с фуруролом, восстановление карбонильной группы и нитрование кетона **3**.

В результате бромирования соединения **3** 2 моль бромсукцинимид в CCl_4 в присутствии каталитического количества пероксида бензоила с выходом 26% был получен дибромид **4**.



Молекулярная структура соединения **3**



В его масс-спектре зарегистрирован соответствующий брутто-формуле пик молекулярного иона с m/z 430, для которого характерны два направления распада. Первое связано с элиминированием атома брома и образованием иона с m/z 351 (28%), второе – с отщеплением метильного радикала и образованием иона $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ с m/z 415 (8%). В ИК спектре соединения **4** при 1625 см^{-1} имеется интенсивная полоса поглощения карбонильной группы, а интенсивные полосы в области $530\text{--}510\text{ см}^{-1}$ следует отнести к валентным колебаниям связи С–Br. В спектре ЯМР ^1H вместо трехпротонного синглета группы 2-CH_3 (при 2.54 м. д.) присутствует однопротонный синглет группы 2-CHBr_2 (при 4.76 м. д.).

Взаимодействие кетона **3** с фурфуролом в этаноле в присутствии КОН происходит по типу альдольной конденсации [5]. Фурфурилиденовое производное **5** получено с выходом 36%. В его масс-спектре имеется пик молекулярного иона с m/z 350 (I 40%). В ИК спектре соединения **5** присутствует полоса $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1630, а в области 3045 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ [4]. Методом ЯМР ^1H установлено, что соединение **5** имеет *транс*-конфигурацию заместителей по двойной связи ($K\text{ССВ } J_{\alpha\beta} = 16.0\text{ Гц}$) [6].

Довольно необычную реакционную способность в описанных выше превращениях метильной группы кетона **3**, находящейся в α -положении тиофенового фрагмента, можно объяснить $-I$ -эффектом атома серы и влиянием близкорасположенной карбонильной группы, способствующим делокализации неспаренного электрона, возникающего при бромировании α -тиенильного радикала, и стабилизации карбаниона, образующегося в условиях основного катализа при реакции с фурфуролом.

Т а б л и ц а 1

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и тепловые параметры в структуре **3**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , Å ²
S	4277.7(8)	2500	189(2)	4.44(3)
Si	5893.8(9)	2500	-2597(2)	3.87(3)
O	5258(2)	2500	2394(5)	5.4(1)
C(2)	5023(3)	2500	-259(7)	3.6(1)
C(3)	5127(3)	2500	-1844(7)	3.7(1)
C(4)	4578(3)	2500	-2663(8)	4.7(1)
C(5)	4093(3)	2500	-1745(8)	4.3(1)
C(6)	6101(3)	2500	750(7)	3.4(1)
C(7)	6350(3)	2500	-771(7)	3.6(1)
C(8)	6964(3)	2500	-849(8)	5.1(2)
C(9)	7314(3)	2500	438(9)	5.2(2)
C(10)	7078(3)	2500	1920(8)	4.3(1)
C(11)	6468(3)	2500	2061(7)	3.8(1)
C(12)	5444(3)	2500	1055(7)	3.7(1)
C(13)	6036(3)	446(7)	-3806(5)	5.6(1)
C(14)	3444(3)	2500	-2210(1)	6.4(2)
C(15)	7500	2500	3353(9)	6.2(2)

Восстановление кетона **3** LiAlH₄ в абсолютном эфире при 20 °С приводит к образованию 2,4,4,7-тетраметил-4,9-дигидро-4-силанафто[3,2-*b*]-тиофен-9-ола (**6**) с выходом 75%. В масс-спектре соединения **6** зарегистрирован пик молекулярного иона с *m/z* 274, отвечающий его бруттоформуле. Максимальным по интенсивности является пик иона с *m/z* 259, соответствующий элиминированию группы CH₃. В ИК спектре спирта **6** полоса поглощения группы OH наблюдается при 3500 см⁻¹.

Нитрование арилсиланов представляет собой сложную задачу вследствие неустойчивости связи Si-C_{арил} к действию кислот. Выход продуктов нитрования зависит от условий реакции и выбора нитрующего агента [7–9]. Кетон **3** был обработан дымящей HNO₃ в As₂O при -20 °С. В качестве основного продукта было выделено динитропроизводное **7** с выходом 32%. В его ИК спектре имеются полосы поглощения нитрогрупп в области 1350, 1540 см⁻¹, а также полоса поглощения карбонильной группы при 1640 см⁻¹.

Т а б л и ц а 2

Длины связей (*l*) в молекуле **3**

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
S–C(2)	1.726(6)	C(5)–C(14)	1.517(10)
S–C(5)	1.705(7)	C(6)–C(7)	1.417(8)
Si–C(3)	1.846(6)	C(6)–C(11)	1.395(8)
Si–C(7)	1.871(6)	C(6)–C(12)	1.506(8)
Si–C(13)	1.859(5)	C(7)–C(8)	1.388(9)
O–C(12)	1.219(7)	C(8)–C(9)	1.354(10)
C(2)–C(3)	1.376(8)	C(9)–C(10)	1.374(10)
C(2)–C(12)	1.470(9)	C(10)–C(11)	1.382(9)
C(3)–C(4)	1.425(9)	C(10)–C(15)	1.552(9)
C(4)–C(5)	1.347(10)		

Валентные углы (ω) в молекуле 3

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(2)–S–C(5)	91.3(3)	C(7)–C(6)–C(12)	123.4(5)
C(3)–Si–C(7)	103.0(3)	C(11)–C(6)–C(12)	116.5(5)
C(3)–Si–C(13)	110.9(2)	C(6)–C(7)–C(8)	116.2(6)
C(7)–Si–C(13)	111.6(2)	C(7)–C(8)–C(9)	122.9(6)
C(3)–C(2)–C(12)	130.0(6)	C(8)–C(9)–C(10)	121.6(6)
C(2)–C(3)–C(4)	109.6(6)	C(9)–C(10)–C(11)	117.8(6)
C(3)–C(4)–C(5)	114.9(6)	C(9)–C(10)–C(15)	119.4(6)
C(4)–C(5)–C(14)	129.2(7)	C(11)–C(10)–C(15)	122.8(6)
C(7)–C(6)–C(11)	120.0(5)	C(6)–C(11)–C(10)	121.5(6)
O–C(12)–C(2)	119.7(6)	O–C(12)–C(6)	120.1(5)
C(2)–C(12)–C(6)	120.2(5)		

Направление замещения атомов водорода в положениях 3 и 8 при электрофильной атаке связано с электронодонорным эффектом двух метильных групп и электроакцепторным – карбонильной группы. Отсутствие сигналов протонов при атомах C₍₃₎ и C₍₈₎ в спектре ЯМР ¹H подтверждает положение нитрогрупп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры снимали на приборе MS-25 RFA. ИК спектры регистрировали на приборах UR-20 и IR-435 в таблетках KBr и в пленке. Спектры ЯМР ¹H получали на приборах WP-80 и WM-400 (400 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт TMS. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 с закрепленным слоем.

Рентгеноструктурное исследование молекулы 3. Монокристаллы исследованы на четырехкружном автоматическом дифрактометре CAD-4 фирмы Enraf Nonius (λ MoK α , графитовый монохроматор, ω - $\theta/2\theta$ -сканирование). Основные кристаллографические данные: $a = 22.573(8)$, $b = 7.355(3)$, $c = 8.551(3)$ Å, $V = 1419.6$ Å³. Федоровская группа *Pnma*, $Z = 4$. В области $\theta \leq 28^\circ$ обнаружено 1517 ненулевых отражений, из которых 1266 с $I > 3 \sigma(I)$ использовались для уточнения позиционных и тепловых параметров молекулы, мотив которой найден с использованием прямых методов, реализованных в программе MULTAN, комплекса программ SDP. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в анизотропном полноматричном приближении. Атомы водорода локализованы из синтезов Фурье и уточнены в изотропном приближении. Окончательный $R = 5.4\%$.

Диметил(5-метилтиенил-2)(2,4-диметилфенил)силан (1). К раствору 20 г (0.2 моль) 2-метилтиофена в 150 мл абсолютного эфира в токе азота при температуре $-5-0^\circ\text{C}$ в течение 20 мин прибавляют 12.9 г (0.2 моль) бутиллития в 120 мл гексана. Полученную смесь перемешивают при той же температуре 30 мин, затем охлаждают до -20°C и прибавляют к ней раствор 40 г (0.2 моль) диметил(2,4-диметилфенил)хлорсилана в 50 мл эфира. Реакционную массу перемешивают 5 ч при той же температуре, выдерживают 12 ч при комнатной температуре и разлагают водным раствором NH₄Cl (100 мл). Органический слой отделяют, сушат MgSO₄. Остаток после отгонки растворителя фракционируют.

Получают 31.5 г (60%) соединения **1** с т. кип. 153–156 °С (6 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5630; R_f 0.73 (Silufol UV-254, гексан–этилацетат, 5 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 820, 1250 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %), $[\text{M}]^+$ 260 (100), $[\text{M}-15]^+$ 245 (65). Найдено, %: С 69.31; Н 7.52; S 12.15. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{SSi}$. Вычислено, %: С 69.23; Н 7.69; S 12.30.

2,4,4,7-Тетраметил-4,9-дигидро-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен (2). Раствор 5 г (20 ммоль) соединения **1** в 10 мл бензола пропускают через кварцевый реактор с 10 г катализатора со скоростью 0.5–0.7 ч^{-1} при 560–570 °С, после чего пропускают 10 мл бензола. Остаток (4.1 г) после отгонки бензола от катализатора кристаллизуют из этанола. Получают 1.1 г (22%) соединения **2** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 106–107 °С; R_f 0.72 (гексан–этилацетат, 5 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 800, 1260 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %), $[\text{M}]^+$ 258 (100), $[\text{M}-15]^+$ 243 (30). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.35 (6H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 2.35 (3H, с, 7- CH_3); 2.47 (3H, с, 2- CH_3); 4.26 (2H, с, 9,9- H_2); 6.74 (1H, с, 3-Н); 7.50 (1H, д, $J = 7.5$, 5-Н); 7.12 (1H, м, 6-Н). Найдено, %: С 69.71; Н 6.90; S 12.55. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{SSi}$. Вычислено, %: С 69.76; Н 6.97; S 12.40.

2,4,4,7-Тетраметил-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен-9-он (3). К раствору 0.4 г (1.7 ммоль) соединения **2** в 50 мл ацетона прибавляют небольшими порциями KMnO_4 до появления устойчивой розовой окраски раствора. Осадок MnO_2 отфильтровывают, ацетон упаривают, остаток кристаллизуют из гексана. Получают 0.32 г (90%) кетона **3** в виде желтых кристаллов, т. пл. 129–130 °С; R_f 0.5 (гексан–этилацетат, 4 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}]^+$ 272 (42), $[\text{M}-15]^+$ 257 (100). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.42 (6H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 2.40 (3H, с, 7- CH_3); 2.54 (3H, с, 2- CH_3); 6.98 (1H, с, 3-Н); 7.56 (1H, д, $J = 7.5$, 5-Н); 7.39 (1H, д, $J = 7.5$, 6-Н); 8.27 (1H, с, 8-Н). Найдено, %: С 66.21; Н 5.81. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{OSSi}$. Вычислено, %: С 66.17; Н 5.88.

2-(Дибромметил)-4,4,7-триметил-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен-9-он (4). К раствору 0.4 г (1.47 ммоль) соединения **3** в 50 мл CCl_4 прибавляют 0.5 г (3 ммоль) бромсукцинимид и каталитическое количество пероксида бензоила. Смесь при освещении лампой накаливания (мощность 500 Вт) кипятят 15 мин, затем перемешивают 20 мин при 20 °С. Осадок сукцинимид отфильтровывают, от фильтрата отгоняют растворитель, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент гексан–этилацетат, 7 : 1). Выделяют 0.16 г (26%) соединения **4**, бесцветные кристаллы, т. пл. 166–168 °С (из гексана); R_f 0.68 (гексан–этилацетат, 3:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 510, 530 ($\text{C}-\text{Br}$), 1625 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}]^+$ 430 (30), $[\text{M}-15]^+$ 415 (8), $[\text{M}-\text{Br}]^+$ 351 (28). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.47 (6H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 2.42 (3H, с, 7- CH_3); 4.76 (1H, с, 2- CHBr_2); 6.94 (1H, с, 3-Н); 7.42 (1H, д, $J = 7.0$, 6-Н); 7.59 (1H, д, $J = 7.0$, 5-Н). Найдено, %: С 41.81; Н 3.31; Br 37.09; S 7.52. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{OSSi}$. Вычислено, %: С 41.88; Н 3.28; Br 37.15; S 7.45.

2-(Фурфурилиденметил)-4,4,7-триметил-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен-9-он (5). Смесь 0.2 г (0.74 ммоль) кетона **3**, 0.23 г (2.39 ммоль) фурфурола и 0.01 г (0.17 ммоль) КОН кипятят в 50 мл этанола в течение 2 ч. Спирт отгоняют, остаток хроматографируют (силикагель, элюент гексан–этилацетат, 10 : 1). Получают 0.1 г (39%) желтых кристаллов соединения **5**, т. пл. 162–163 °С (из гептана); R_f 0.48 (гексан–этилацетат, 5 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1255 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1630 ($\text{C}=\text{O}$), 3045 ($-\text{CH}=\text{CH}-$ (*транс*)). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}]^+$ 350 (40), $[\text{M}-15]^+$ 335 (28), $[\text{M}-93]^+$ 257 (100). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.47 (6H, с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 2.46 (3H, с, 7- CH_3); 6.45 (2H, д, $J = 3.6$, 3'-Н); 6.94 (1H, д, $J = 16$, β -Н); 7.17 (1H, д, $J = 16$, α -Н); 7.23 (1H, с, 3-Н); 7.34 (1H, д, $J = 1.8$, 5'-Н); 7.42 (1H, д, $J_{6,5} = 7.5$, $J_{6,8} = 1.7$, 6-Н); 7.57 (1H, д, $J_{5,6} = 7.5$, $J_{5,8} = 0.5$, 5-Н). Найдено, %: С 68.41; Н 5.22; S 9.25. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: С 68.57; Н 5.14, S 9.14.

2,4,4,7-Тетраметил-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен-9-ол (6). К раствору 0.4 г (1.4 ммоль) соединения **3** в 10 мл абсолютного эфира добавляют 0.1 г (2.6 ммоль) LiAlH_4 . Реакционную смесь перемешивают при 20 °С до исчезновения соединения **3** (ТСХ). Далее избыток LiAlH_4 разлагают водой, эфирный слой отделяют, сушат MgSO_4 . Остаток после отгонки эфира кристаллизуют из гексана. Получают 0.3 г (75%) соединения **6**, бесцветные кристаллы, т. пл. 124–125 °С. R_f 0.43 (гексан–этилацетат, 4 : 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500 ($\text{O}-\text{H}$). Масс-спектр, найдено: m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}]^+$ 274 (70), $[\text{M}-17]^+$ 257 (55), $[\text{M}-15]^+$ 259 (100). Найдено, %: С 65.52; Н 6.63; S 11.71. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OSSi}$. Вычислено, %: С 65.69; Н 6.57; S 11.68.

2,4,4,7-Тетраметил-3,8-динитро-4-силанафто[3,2-*b*]тиофен-9-он (7). К смеси 2 мл дымящей HNO_3 ($d = 1.51$) и 10 мл As_2O_3 , охлажденной до –20 °С, прибавляют раствор 0.5 г (1.8 ммоль) соединения **3** в 10 мл As_2O_3 . Полученную смесь выдерживают при той же температуре 30 мин, затем выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают,

промывают водой, перекристаллизовывают из этилацетата. Получают 0.21 г (32%) соединения **7**, светло-желтые кристаллы, т. пл. 279–281 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : (C=O), 1540, 1350 (NO_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): $[\text{M}-1]^+$, 363 (30), $[\text{M}-47]^+$, 315 (100), $[\text{M}-15]^+$, 347 (15). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.62 (6H, с, Si(CH₃)₂); 2.36 (3H, с, 7-CH₃); 2.93 (3H, с, 2-CH₃); 7.63 (1H, д, $J = 7.4$, 6-H); 7.73 (1H, д, $J = 7.4$, 5-H). Найдено, %: С 68.70; Н 5.34; N 10.68. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{SSi}$. Вычислено, %: С 68.72; Н 5.36; N 10.71.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Полосин, А. А. Астахов, А. В. Иващенко, М. А. Ряшенцева, Е. П. Беланова, А. С. Шашков, Х. М. Миначев, *ХГС*, 419 (1989).
2. В. М. Полосин, А. А. Астахов, В. А. Тафеенко, А. В. Иващенко, *ЖОХ*, **60**, 1580 (1990).
3. В. М. Полосин, А. А. Астахов, В. А. Тафеенко, А. В. Иващенко, *Металлоорг. химия*, **3**, 650 (1990).
4. А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 541.
5. А. Терней, *Современная органическая химия*, Мир, Москва, 1981, **2**, 651.
6. М. М. Сергеев, *Спектроскопия ЯМР*, МГУ, Москва, 1981, 279.
7. Н. С. Простаков, Ислам Назрул, А. В. Варламов, *ХГС*, 1528 (1985).
8. R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4770 (1951).
9. В. М. Полосин, А. А. Астахов, В. А. Тафеенко, А. В. Иващенко, *ЖОХ*, **62**, 367 (1992).

Федеральное государственное
унитарное предприятие "ИРЕА",
Москва 107076, Россия

Поступило в редакцию 24.05.2001
После доработки 08.10.2001

^aИнститут органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: secretary@ioc.ru