

О. Я. Нейландс, Р. А. Валтерс, С. В. Беляков^а

**5,7-ДИХЛОР-1,3-ДИТИОЛО[4,5-*d*]ПИРИМИДИН-2-ТИОН
И -2-СЕЛОН:
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,
СОЛЬВАТОХРОМИЯ И РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛАМИ***

Впервые получены галогенопроизводные новой гетероциклической системы – 1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-тион и -2-селон – реакцией 5,7-диоксо(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-тиона и -2-селона с POCl_3 . Кристаллическая структура тиона подтверждает получение желаемого соединения. Электронные спектры поглощения выявляют интересную сольватахромную, что связано с появлением малоинтенсивных $n \rightarrow \pi$ переходов от атомов селена и серы в видимой области спектра. Атомы хлора в изученных соединениях обладают значительной подвижностью в реакциях с нуклеофилами (амины, тиомочевина, азидион), что обеспечивает получение новых производных 1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селона, а именно 7-*N,N*-диалкиламино-, 7-*N*-алкил-*N*-ариламинозамещенных и 7-изотиурониевых солей. Полученные 2-селоны могут быть использованы в синтезе новых тетрагидрофульваленов.

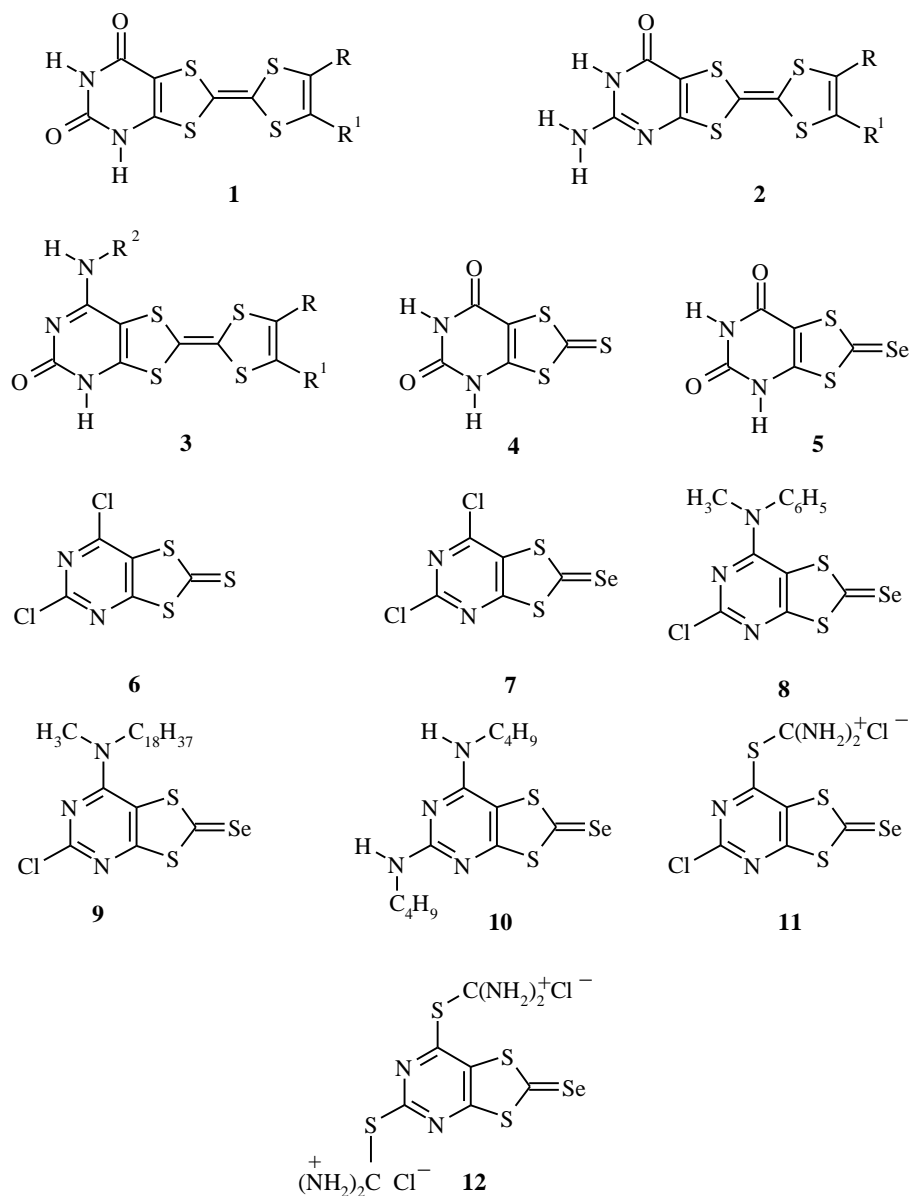
Ключевые слова: 1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидины, кристаллическая структура, нуклеофильное замещение в хлорпиримидинах, сольватахромия тионов и селонов.

Тетрагидрофульвалены (ТТФ) являются основными компонентами для получения органических металлов и сверхпроводников [1, 2]. Мало изученными являются ТТФ, конденсированные с азотистыми гетероциклами, особенно пиримидинами. Интерес представляет диоксопиримидо- и аминоксопиримидоаннелированные ТТФ **1–3** (схема 1), способные образовывать межмолекулярные комплементарные водородные связи [3].

Исходными для синтеза ТТФ **1** являются тион **4** или более часто – селон **5** [3–5]. Для получения замещенных различными функциями тионов и селонов ключевыми соединениями могут быть 5,7-дихлор-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-тион (**6**) и селон **7**. До работ нашей группы такие соединения не были описаны. Успешным оказался известный путь превращения диоксопиримидинов в дихлорпиримидины, а именно действие на тион **4** или селон **5** хлорокиси фосфора POCl_3 в присутствии *N,N*-диэтиланилина при 120–125 °С. Выход хроматографически чистых оранжевого **6** и темно-зеленого **7** составляет 55–75 %. При проведении реакции в более жестких условиях (125 °С, 3 ч) в присутствии *N,N*-диметиланилина хроматографически удалось выделить два вещества – селон **7** и

* Статья посвящается Михаилу Григорьевичу Воронкову в связи с его 80-летием.

красно-оранжевый продукт, которому на основе ЯМР ^1H , электронных спектров и элементного анализа было приписано строение продукта замещения атома хлора – 5-хлор-7-N-метил-N-фениламино-1,3-дитиоло-[4,5-d]пиримидин-2-селона (**8**). Такой же продукт удалось получить при реакции селона **7** с N-метиланилином.



Иногда при кристаллизации селона **7** наблюдалось образование кристаллов двух видов – темно-зеленых и темно-красных. Последние при хранении постепенно переходят в темно-зеленые. По-видимому, здесь образуются две фазы кристаллического селона, из которых более стабильной является темно-зеленая. Более подробно это явление не исследовалось. Окраска полученных соединений оказалась нетривиальной: она не характерна для обычных 1,3-дитиол-2-тионов (желтая) и

88

**Спектры поглощения производных 1,3-дитиоло[4, 5-*d*]пиримидина
в видимой области**

Соединение	λ_{\max} , нм	ϵ	λ_{\max} , нм	ϵ	λ_{\max} , нм	ϵ
	В этаноле		В бензоле		В CCl ₄	
6	356 (не набл.)	30900	362 447	27900 70	358 (не измер.)	26400
7	392 546	21200 240	400 551	20900 250	391 556	21000 260
8			419 523	(не измер.)		
9	426 532	24800 430	429 538	24500 440	426 542	25200 430

1,3-дитиол-2-селонов (оранжево-красная). В связи в этом были сняты электронные спектры поглощения тиона **6** и селона **7** в растворителях различной полярности (этанол, бензол, четыреххлористый углерод). Максимумы поглощения в видимой области спектра и интенсивности приведены в табл. 1. Интересно отметить, что наблюдались два максимума поглощения – один интенсивный, а другой очень малой интенсивности. Соединения проявляют сольватохромию: в полярном растворителе этаноле малоинтенсивный максимум скрывается под интенсивной полосой поглощения. Такая сольватохромия характерна для малоинтенсивных $n \rightarrow \pi$ -переходов, связанных с переносом электрона от неподеленной электронной пары атома серы или селена на НВМО сопряженной системы пиримидина. Благодаря электроноакцепторным свойствам атомов хлора, изменяется энергия НВМО и $n \rightarrow \pi$ -переход осуществляется при меньших энергиях по сравнению с обычными тионами и селонами.

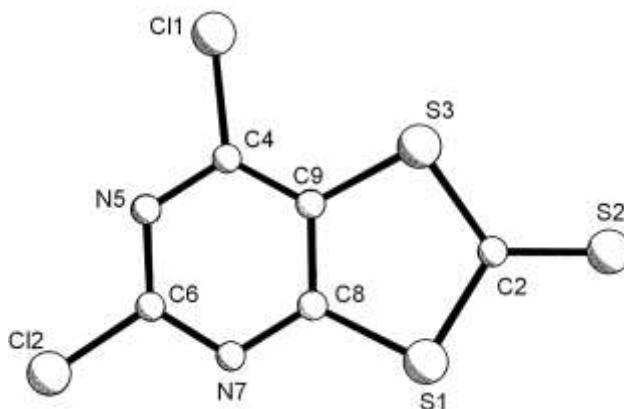
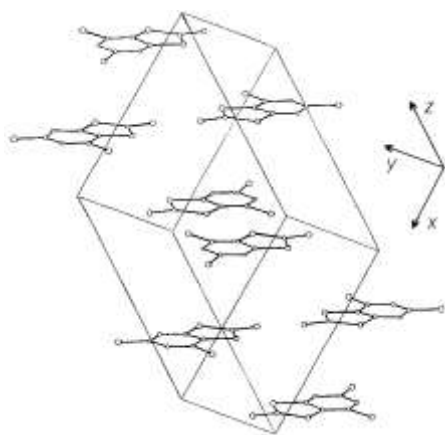


Рис. 1. Строение молекулы тиона **6** и схема нумерации атомов

Длины связей в молекуле соединения **6**

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
C(2)–S(1)	1.755(25)	Cl(1)–C(4)	1.717(18)
C(8)–S(1)	1.759(20)	C(6)–N(5)	1.324(31)
S(3)–C(2)	1.737(25)	N(7)–C(6)	1.299(31)
S(2)–C(2)	1.619(25)	Cl(2)–C(6)	1.702(23)
C(9)–S(3)	1.731(19)	C(8)–N(7)	1.343(29)
N(5)–C(4)	1.327(30)	C(9)–C(8)	1.384(25)
C(9)–C(4)	1.331(26)		

Строение тиона **6** подтверждено рентгеноструктурным анализом. Удалось вырастить пригодные для съемки кристаллы тиона и получить их дифракционную картину, на основе чего была вычислена кристаллическая структура. На рис. 1 представлена пространственная модель молекулы **6** с обозначениями атомов, на рис. 2 изображена элементарная ячейка кристаллов **6**. В табл. 2 приведены основные межатомные расстояния в молекуле **6**. Оказалось, что молекулы тиона **6** плоские в пределах ошибки и располагаются практически перпендикулярно плоскости скользящего отражения a . В кристаллической структуре молекулы образуют стопки вдоль кристаллографического направления x . Между соседними молекулами в стопке наблюдается перекрытие наполовину, причем пятичленный цикл одной молекулы перекрывается с шестичленным циклом другой. Расстояние между плоскостями соседних молекул составляет 3.550(14) Å. Все молекулы в кристалле упаковываются параллельно кристаллографической плоскости (2 0 3). На рис. 3 представлена стереоскопическая пара, представляющая собой стопки молекул в кристалле. Особенности кристаллической структуры **6** приводят к тому, что кристаллы при росте образуют тонкие иглы, вытянутые вдоль кристаллографического направления [2 0 3].

Рис. 2. Расположение молекул в элементарной ячейке кристаллов **6**

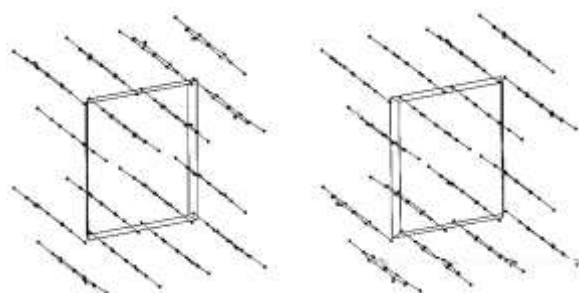


Рис. 3. Стереоскопическое изображение кристаллической структуры вдоль оси y

Получение качественной дифракционной картины от таких кристаллов затруднительно. Этим объясняются весьма высокое значение R -фактора (11.2%) и большие стандартные отклонения в геометрических параметрах. По этой причине детальное обсуждение геометрии молекулы не вполне корректно.

Было изучено взаимодействие селона **7** с нуклеофильными реагентами (селон избран с целью синтеза новых производных, которые можно было бы использовать для получения новых пиримидо-ТТФ). Первые опыты с аммиаком показали, что реакция идет легко, атомы хлора являются весьма подвижными. Однако в этом случае не удалось выделить продукта реакции в чистом виде. Более успешной оказалась реакция селона **7** с N -метил-октадециламином. Действительно, в этой реакции образуется новый продукт, которому после хроматографической очистки на основе данных ЯМР ^1H и электронных спектров поглощения, а также элементного анализа было приписано строение 5-хлор-7- N -метил- N -октадециламино-1,3-дитиоло[4,5- d]пиримидин-2-селона (**9**). По всей видимости, атом хлора в данном соединении в положении **7** является более подвижным, чем в положении **5**.

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры в молекуле **6**

Атом	x	y	z	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2*$
S(1)	0.7595(4)	0.4428(5)	0.8621(4)	2.7(7)
C(2)	0.8390(29)	0.2474(32)	0.9199(22)	5.2(10)
S(3)	0.7608(4)	0.0554(5)	0.8592(4)	4.8(7)
C(4)	0.5317(21)	0.0703(23)	0.6906(17)	4.8(10)
N(5)	0.4343(26)	0.1603(29)	0.6212(23)	4.6(9)
C(6)	0.4351(25)	0.3352(29)	0.6237(21)	5.5(10)
N(7)	0.5295(24)	0.4269(27)	0.6901(20)	6.4(10)
C(8)	0.6265(22)	0.3389(25)	0.7637(19)	3.1(10)
C(9)	0.6306(21)	0.1561(22)	0.7618(17)	3.7(10)
S(2)	0.9727(4)	0.2504(5)	1.0229(4)	4.0(8)
Cl(1)	0.5199(4)	-0.1556(5)	0.6800(4)	3.5(8)
Cl(2)	0.3100(4)	0.4521(5)	0.5358(4)	4.3(8)

* Величины $B_{\text{экв}}$ найдены, как одна треть следа ортогонализированного тензора B_{ij} .

В литературе приводятся весьма противоречивые данные по нуклеофильному замещению 2,4-дихлорпиримидина [6]. Из экспериментальной части работы [6] следует, что при реакции 2,4-дихлорпиримидина с аммиаком в этаноле после процедуры разделения смеси было выделено около 10% 2-амино-4-хлорпиримидина и 30 % 2-хлор-4-аминопиримидина.

В нашем случае атом хлора в положении 7 селона **7** может быть активирован больше, чем атом в положении 5 из-за присутствующей рядом электроноакцепторной дитиолселеновой группы. При действии на селон **7** N-метиланилина в присутствии триэтиламина продуктом реакции оказалось упомянутое красное соединение **8**, спектр которого в видимой области напоминает спектры других селонов (табл. 1), однако интенсивный максимум поглощения сдвинут в длинноволновую область.

Реакция селона **7** с бутиламино в ДМФА проходит энергично с разогреванием смеси, но выделить искомый продукт не удалось (образовались желто-коричневый малорастворимый продукт и дурно пахнущее темно-красное масло), поэтому реакция была проведена при охлаждении в растворе бензола в присутствии триэтиламина. Но и в этом случае не удалось выделить в чистом виде желаемый 5,7-ди(бутиламино)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]-пиримидин-2-селон (**10**).

Селон **7** реагирует при нагревании с тиомочевинной в растворе ацетонитрила; при этом выделяется красно-оранжевая не растворимая в ацетонитриле изотиурониевая соль, которой на основе данных элементного анализа приписано строение монозамещенного изотиуреидо-производного **11**. Реакция с избытком тиомочевинной при кипячении в ацетонитриле не привела к дизамещенному продукту, по-видимому, из-за нерастворимости монопродукта в ацетонитриле. Реакция в ДМФА осуществляется легко, раствор становится темно-красным, но выделить желаемый дипродукт **12** в чистом виде не удалось. Возможно, что в ДМФА при нагревании идет расщепление изотиурониевой соли. В литературе [7] упомянуто, что монохлорпиримидины и 2,4-дихлорпиримидин легко реагируют с тиомочевинной в этаноле при кипячении. Продуктами реакции в зависимости от строения хлорпиримидина являются изотиурониевые соли или продукты их расщепления – меркаптопроизводные: 2,4-дихлорпиримидин превращается в 2,4-дитиоурацил. В нашем случае открывается возможность превращения селона **7** в 5,7-ди(тиоксо)-(4Н,6Н)-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селон без выделения в чистом виде диизотиурониевой соли **12**.

Результатом легко осуществляемой реакции селона **7** с азидом натрия в ацетонитриле при нагревании является малорастворимое коричневое неплавкое до 330 °С вещество, строение которого выясняется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord M-80 в парафиновом масле или гексахлорбутадиене. Спектры ЯМР ¹Н записаны на приборе Bruker WH-90/DS (90 МГц) в CDCl₃ или ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. УФ и видимые спектры сняты на приборе Specord M-40 в соответствующих растворителях.

Исходные тион **4** и селон **5** получены согласно работам [4, 5].

5,7-Дихлор-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-тион (6). К 0.65 г тиона **4** приливают смесь свежеперегранных хлорокиси фосфора (18 мл) и N,N-диэтиланилина (2 мл). При перемешивании температуру медленно поднимают до 90 °С и далее быстро до 120 °С. При этой температуре смесь перемешивают 1ч, охлаждают и выливают на 50 г льда. Через 15 ч осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и кристаллизуют из гексана. Выход оранжевых кристаллов соединения **6** 0.43 г (55%), т. пл. 134 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1512, 1480, 1305, 1280, 1080, 1060, 884, 850, 815. Найдено, %: Cl 28.50. $\text{C}_5\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: Cl 27.78.

5,7-Дихлор-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селон (7). К 2.12 г (8 ммоль) селона **5** приливают смесь свежеперегранных хлорокиси фосфора (36 мл) и N,N-диэтиланилина (3.6 мл). При перемешивании температуру в течение 1 ч поднимают до 90 °С, а затем быстро до 120 °С. При температуре 120–125 °С смесь перемешивают 3 ч, охлаждают и выливают на 250 г льда. Выделяют зеленое масло, которое при перемешивании затвердевает. Зеленый осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе. Сухой продукт растворяют при кипячении в 200 мл бензола. Красный раствор пропускают через колонку с силикагелем, красный элюат полностью упаривают в ротационном испарителе. Масляный остаток закристаллизовывается. Выход темно-зеленых блестящих кристаллов соединения **7** 1.85 г (76%), т. пл. 118–120 °С. При кристаллизации из небольшого количества бензола наряду с зелеными кристаллами иногда образуются оранжево-красные, которые при хранении превращаются в темно-зеленые. Вещество можно перекристаллизовывать из абсолютного этанола. Для дальнейших реакций нуклеофильного замещения в кристаллизации нет необходимости. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1512, 1490, 1306, 1274, 1212, 982, 956, 892, 860, 826. Найдено, %: Cl 23.05; S 20.80. $\text{C}_5\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Se}$. Вычислено, %: Cl 23.47; S 21.23.

7-(N-Метил-N-фенил)амино-5-хлор-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селон (8). А. К 0.53 г (2 ммоль) селона **5** приливают 10 мл хлорокиси фосфора и 1 мл диметиланилина, температуру поднимают до 125 °С и перемешивают при этой температуре 3 ч. После охлаждения реакционную смесь выливают в 200 мл воды. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и растворяют в бензоле. Хроматографируют на силикагеле (элюент бензол–гексан, 1:1) и собирают две фракции. После упаривания первой фракции получают 0.18 г (выход 30%) селона **7**, а второй – 0.23 г красно-оранжевых кристаллов селона **8** (выход 31%).

Б. К 15 мл ацетонитрила добавляют 0.15 г (0.5 ммоль) дихлорселона **7**, нагревают до растворения и добавляют смесь 0.06 г (0.56 ммоль) N-метиланилина и 0.06 г (0.59 ммоль) триэтиламина в 5 мл ацетонитрила. Перемешивают при 50–60 °С до исчезновения исходного селона. Упаривают досуха, остаток растворяют в бензоле и хроматографируют на силикагеле (элюент бензол–гексан, 1:1). Элюат упаривают, остаток смешивают с небольшим количеством гексана и отфильтровывают селон **8**, выход 0.1 г (54%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.55 (3H, с, CH_3), 7.28 и 7.55 (5H, м, C_6H_5). Найдено, %: C 38.35; H 2.03; Cl 9.92; N 10.91; S 17.45. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClN}_3\text{S}_2\text{Se}$. Вычислено, %: C 38.67; H 2.16; Cl 9.51; N 11.27; S 17.20.

5-Хлор-7-(N-метил-N-октадецил)амино-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селон (9). К раствору 0.2 г (0.65 ммоль) селона **7** в 10 мл бензола добавляют 0.375 г (1.32 ммоль) метилоктадециламина и перемешивают при комнатной температуре до исчезновения исходного соединения. За реакцией следят при помощи ТСХ (силикагель, элюент бензол–гексан, 1:1). Реакция занимает несколько дней. Смесь разделяют хроматографически на силикагеле. Получается красное вещество, выход 0.2 г (55%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.85 т, 1.23 м, 2.5 м ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}$); 3.25 (3H, с, CH_3N); 3.57 (2H, т, CH_2N). Найдено, %: C 51.95; H 7.21; N 7.56; S 12.05. $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{ClN}_3\text{S}_2\text{Se}$. Вычислено, %: C 52.49; H 7.34; N 7.65; S 11.68.

Хлорид 7-изотиурунио-5-хлор-1,3-дитиоло[4,5-*d*]пиримидин-2-селона (11). К 5 мл ацетонитрила добавляют 0.05 г (0.66 ммоль) тиомочевины, нагревают до растворения. Растворяют 0.15 г (0.5 ммоль) селона **7** в 5 мл ацетонитрила при нагревании, оба раствора сливают вместе и кипятят 30 мин до исчезновения исходного селона. За реакцией следят при помощи ТСХ (силикагель, элюент бензол–гексан, 1:1). Образуется оранжево-коричневый осадок, который отфильтровывают и промывают ацетонитрилом. Выход 0.15 г (80%). До 220 °С не плавится. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3200, 2980, 1690, 1670, 1660, 1640. Найдено, %: Cl 18.2; S 26.1. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_3\text{Se}$. Вычислено, %: Cl 18.75; S 25.44.

Для рентгеноструктурного анализа 1363 дифракционных рефлекса измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex-P2₁ с использованием молибденового излучения (λ 0.71069 Å). Монокристаллы **6** принадлежат моноклинной сингонии, параметры кристаллической решетки: $a = 9.642(3)$, $b = 7.570(3)$, $c = 12.016(4)$ Å, $\beta = 100.36(3)^\circ$; $V = 862.7$ Å³, $D_x = 1.96$ г·см⁻³, $\mu = 1.38$ см⁻¹, $F(000) = 504$; пространственная группа $P 2_1/a$, $Z = 4$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении. В расчетах использовались 964 независимых отражения с $|F| > 2\sigma_F$ при 109 уточняемых параметрах. Окончательное значение фактора расходимости 0.112. Координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры даны в табл. 3. Расчеты выполнены с помощью комплекса программ AREN [8].

В экспериментальной части участие принимали И. Судмале, И. Лиелбриедис и И. Гуделе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 355 (1991).
2. J. P. Farges (ed.), *Organic Conductors: Fundamentals and Application*, Marcel Dekker, New York, 1994.
3. O. Neilands, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **355**, 331 (2001).
4. О. Я. Нейланд, В. Ю. Ходорковский, В. Ж. Тилика, А. с. 1738810 СССР, *Б. И.*, № 21, (1992).
5. О. Я. Нейланд, В. Ю. Ходорковский, В. Ж. Тилика, *ХГС*, 1667 (1992).
6. G. E. Hilbert, T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1152 (1930).
7. M. P. V. Boarland, J. F. M. McOmie, *J. Chem. Soc.*, 1218 (1951)
8. В. И. Андрианов, *Кристаллография*, **32**, 228 (1987).

Рижский технический университет,
Рига LV-1048, Латвия
e-mail: neilands@ktf.rtu.lv

Поступило в редакцию 19.06.2001

^aЛатвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006
e-mail: serg@osi.lv