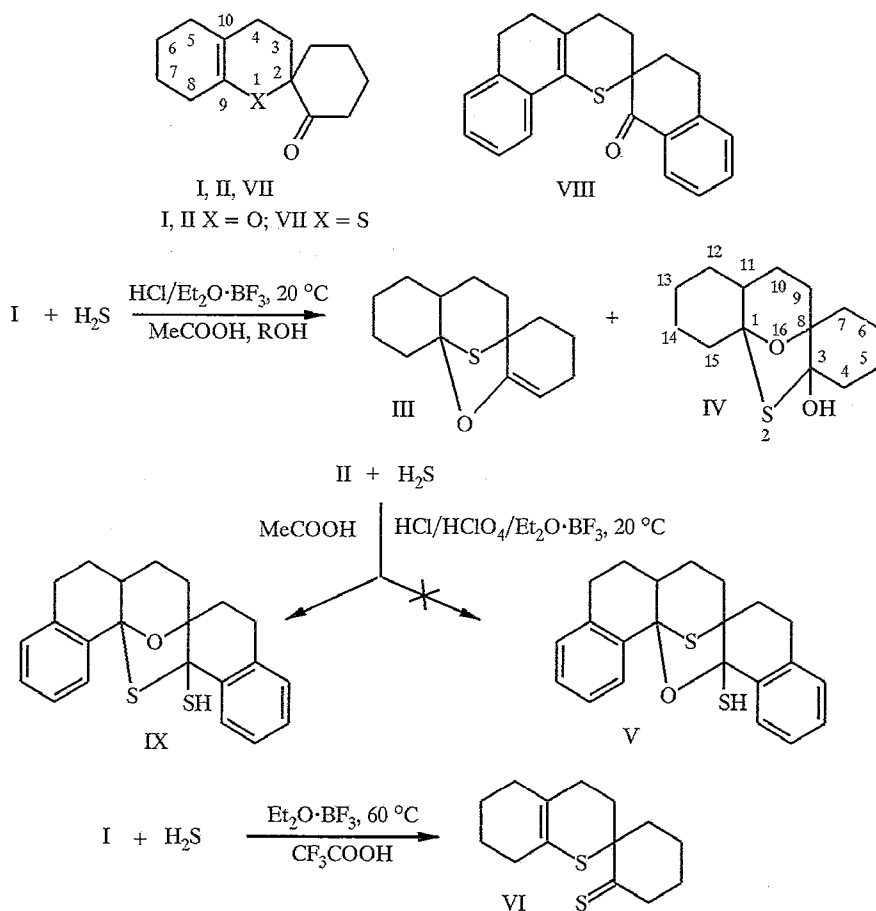


О. В. Федотова, Е. В. Липатова, В. К. Бельский

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ СПИРО(ТИА)ХРОМАНОВ

Проведена сравнительная оценка реакционной способности карбонилсодержащих спирогидрохроманов при их взаимодействии с сероводородом в условиях кислотного катализа. На основании результатов рентгеноструктурного анализа, данных спектров ЯМР ^{13}C и квантово-химических расчетов рассмотрены особенности структуры одного из полученных конденсированных спиро(тия)хроманов.

При взаимодействии с сероводородом и кислотами карбонилсодержащих спирогидрохроманов, содержащих в положении 2 гетероцикла остатки циклогексана (I) или тетрагидронафталина (II), обнаруживаются некоторые особенности, обусловленные спецификой строения этих соединений [1, 2].



Действие сероводорода и минеральных кислот или эфирата трехфтористого бора на спиросоединение I при комнатной температуре может сопровождаться как раскрытием дигидрохроманового цикла, с образованием 2-окса-16-тиатетрацикло[7.6.1.0^{3,8}.0^{1,11}] гексадецена-3 (III),

так и нуклеофильной атакой сероводорода по карбонильной группе с последующей гетероциклизацией в 16-окса-2-тиатетрацикло[7.6.1.0^{3,8}.0^{1,11}]-гексадеканол-3(IV) [2]. В аналогичных условиях из соединения II получается продукт, для которого предложено строение 2-окса-16-тиа-4,5;14,15-дибензотетрацикло[7.6.1.0^{3,8}.0^{1,11}]-гексадекантиола-3(V) [1].

Продолжая систематическое изучение реакционной способности конденсированных спирогидрохроманов, мы обнаружили, что использование трифторуксусной кислоты и повышение температуры реакционной смеси способствуют рециклизации спирана I и нуклеофильному замещению его группы C=O под действием сероводорода. Так, при 60 °C взаимодействие соединения I с H₂S и апротонным реагентом — эфиром трехфтористого бора, выполняющим функции кислоты Льюиса, завершается образованием 3,4,5,6,7,8-гексагидроспиро[тиохромен-2,1'-цикогексан]тиона-2' (VI) с выходом 74%. В ИК спектре последнего не наблюдается полоса валентных колебаний группы C=O (1720 см⁻¹), присутствующая в спектре субстрата I, и появляются полосы поглощения групп C=S (~1375 см⁻¹) и C—S—C (~730 см⁻¹).

Привлечение данных квантово-химических расчетов (метод ССП МО ЛКАО в приближении CNDO/2), позволяющих сравнить значения эффективных зарядов на атомах C₍₁₀₎ (δ - 0,057 и 0,041) и C_(2') (δ + 0,225 и 0,215) в спирогидрохроманах I и II, показывает, что протонирование π -связи спирана I должно протекать легче, чем его бензаннелированного аналога II, приводя к раскрытию гетероцикла с последующей циклизацией в спирогидротиахроманы VII и VI. На основании близости величин эффективных зарядов у спирановых атомов углерода в субстратах I и II (δ + 0,149 и 0,144 соответственно) можно полагать, что для последнего рециклизация также возможна, но в более жестких условиях, в связи с чем требуется дополнительное уточнение структуры продукта, полученного ранее действием на спирогидрохроман II сероводорода и Et₂O · BF₃ при 20 °C, которому было приписано строение тиола V.

Действительно, рассматривая сигналы ключевых атомов углерода спектра ЯМР ¹³C, определяющих строение этого продукта [1], и сравнивая их с сигналами соединений III, IV, VIII [2], мы нашли, что сигнал спиранового атома C₍₂₎ равновероятно может быть отнесен к сигналу углерода, связанного с атомом кислорода или серы гетероциклического фрагмента (см. табл. 1, соединение V). Для окончательного доказательства структуры рассматриваемого соединения был проведен его рентгеноструктурный анализ, показавший, что центральный гетероцикл в молекуле является гидропирановым (см. рисунок).

Установлено, что кольца* A и F плоские в пределах 0,02 Å, угол между плоскостями колец 92,8°. В кольце B атомы C₍₅₎, C₍₆₎, C₍₈₎, C₍₂₁₎, C₍₂₂₎ копланарны в пределах 0,04 Å; атом C₍₇₎ выходит из этой плоскости на 0,65 Å; атом S₍₂₎ располагается в аксиальной позиции. Аналогичную конформацию имеет кольцо E: атомы C₍₁₂₎, C₍₁₃₎, C₍₁₇₎, C₍₁₉₎, C₍₂₀₎ практически копланарны (максимальное отклонение 0,07 Å), атом C₍₁₁₎ выходит из плоскости на 0,68 Å. Пятичленный цикл C имеет конформацию, близкую к конверту, причем гетероатом — кислород — выходит на 0,65 Å из средней плоскости остальных атомов. Тетрагидропирановое кольцо D имеет идеальную конформацию кресла, где атомы C₍₈₎ и C₍₁₁₎ выходят в разные стороны из плоскости остальных четырех атомов на 0,68 и 0,65 Å соответственно.

Таким образом, согласно данным РСА, ЯМР ¹³C и квантово-химических расчетов, нами показано, что продукт взаимодействия спирогидрохромана II с сероводородом и Et₂O · BF₃ при 20 °C имеет строение 16-окса-2-тиа-4,5,14,15-дибензотетрацикло[7.6.1.0^{3,8}.0^{1,11}]-гексадекантиола-3 (IX).

* Используемая при описании структуры нумерация атомов отличается от номенклатурной.

Данные спектров ЯМР ^{13}C соединений II, III—V, VIII (δ , м. д.)

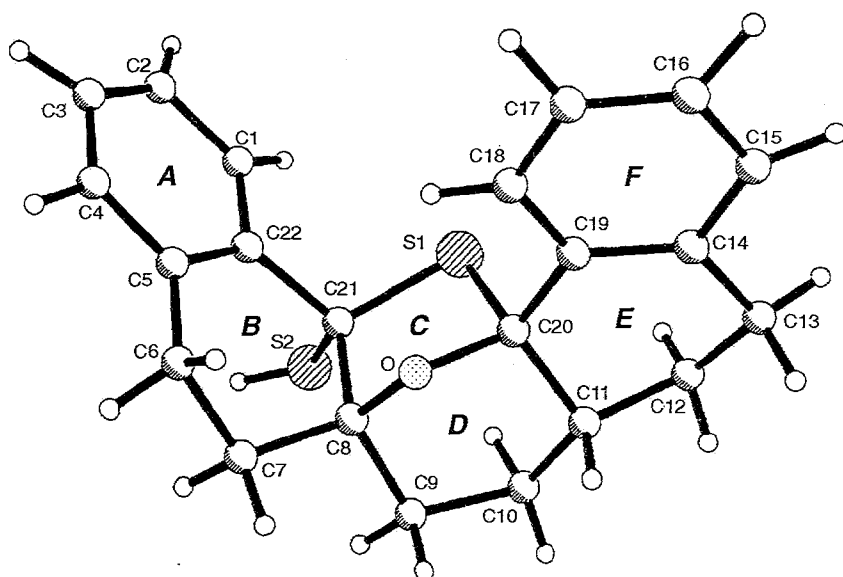
Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.									
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)
II	—	77,08	32,71	23,07	25,55	27,91	—	—	142,94	107,09
III	97,64	—	139,45	112,72	25,00	25,34	25,84	47,97	34,04	25,15
IV	98,95	—	84,98	34,54	23,26	25,27	33,12	82,89	34,25	24,62
V	96,65	—	84,14	—	—	28,30	26,61	67,40	35,12	24,19
VIII	—	50,72	34,72	27,94	25,37	27,97	—	—	130,18	119,57
Соединение	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')
II	—	—	—	—	—	191,36	—	—	27,39	26,36
III	42,35	37,62	20,81	25,27	30,05	—	—	—	—	—
IV	43,51	38,46	18,27	25,34	30,66	—	—	—	—	—
V	40,90	25,12	30,13	—	—	—	—	—	—	—

Длины связей (d) и валентные углы (ω) для молекулы V

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
S(1)—C(21)	1,805(9)	C(21)—S(1)—C(20)	91,9(4)
S(1)—C(20)	1,867(9)	C(20)—O—C(8)	107,8(6)
S(2)—C(21)	1,841(8)	C(2)—C(1)—C(22)	120,0(10)
O—C(20)	1,427(10)	C(3)—C(2)—C(1)	120,7(10)
O—C(8)	1,442(9)	C(2)—C(3)—C(4)	120,3(11)
C(1)—C(2)	1,380(2)	C(5)—C(4)—C(3)	121,9(11)
C(1)—C(22)	1,408(13)	C(4)—C(5)—C(22)	117,5(10)
C(2)—C(3)	1,340(2)	C(4)—C(5)—C(6)	121,6(12)
C(3)—C(4)	1,400(2)	C(22)—C(5)—C(6)	120,8(11)
C(4)—C(5)	1,380(2)	C(5)—C(6)—C(7)	112,9(10)
C(5)—C(22)	1,419(14)	C(6)—C(7)—C(8)	111,8(8)
C(5)—C(6)	1,468(14)	O—C(8)—C(9)	109,0(7)
C(6)—C(7)	1,520(2)	O—C(8)—C(7)	107,7(7)
C(7)—C(8)	1,518(13)	C(9)—C(8)—C(7)	109,5(8)
C(8)—C(9)	1,524(13)	O—C(8)—C(21)	103,4(7)
C(8)—C(21)	1,561(12)	C(9)—C(8)—C(21)	115,1(8)
C(9)—C(10)	1,550(2)	C(7)—C(8)—C(21)	1111,6(8)
C(10)—C(11)	1,532(13)	C(8)—C(9)—C(10)	113,7(7)
C(11)—C(20)	1,516(11)	C(11)—C(10)—C(9)	110,1(8)
C(11)—C(12)	1,535(14)	C(20)—C(11)—C(10)	109,6(7)
C(12)—C(13)	1,487(13)	C(20)—C(11)—C(12)	109,0(8)
C(13)—C(14)	1,530(2)	C(10)—C(11)—C(12)	113,8(8)
C(14)—C(19)	1,387(12)	C(13)—C(12)—C(11)	112,2(8)
C(14)—C(15)	1,402(13)	C(12)—C(13)—C(14)	112,9(8)
C(15)—C(16)	1,410(2)	C(19)—C(14)—C(15)	118,3(9)
C(16)—C(17)	1,341(13)	C(19)—C(14)—C(13)	123,1(9)
C(17)—C(18)	1,367(11)	C(15)—C(14)—C(13)	118,6(9)
C(18)—C(19)	1,398(13)	C(14)—C(15)—C(16)	120,4(8)
C(19)—C(20)	1,507(11)	C(17)—C(16)—C(15)	118,5(10)
C(21)—C(22)	1,540(13)	C(16)—C(17)—C(18)	122,8(9)
		C(17)—C(18)—C(19)	119,3(8)
		C(14)—C(19)—C(18)	120,4(8)
		C(14)—C(19)—C(20)	120,2(9)
		C(18)—C(19)—C(20)	119,4(8)
		O—C(20)—C(19)	108,2(7)
		O—C(20)—C(11)	111,3(7)
		C(19)—C(20)—C(11)	112,4(7)
		O—C(20)—S(1)	103,1(5)
		C(19)—C(20)—S(1)	110,3(6)
		C(11)—C(20)—S(1)	111,1(6)
		C(22)—C(21)—C(8)	112,7(8)
		C(22)—C(21)—S(1)	109,3(6)
		C(8)—C(21)—S(1)	105,0(5)
		C(22)—C(21)—S(2)	106,5(6)
		C(8)—C(21)—S(2)	111,5(6)
		S(1)—C(21)—S(2)	112,0(5)
		C(1)—C(22)—C(5)	119,5(10)
		C(1)—C(22)—C(21)	117,3(10)
		C(5)—C(22)—C(21)	123,2(9)

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные факторы ($\times 10^3$) для молекулы V

Атом	x	y	z	U_{eq}
S(1)	4677(3)	4189(3)	6181(1)	55(1)
S(2)	4695(3)	5507(3)	7238(1)	81(1)
O	2925(7)	6568(7)	5887(2)	53(2)
C(1)	2232(14)	2790(14)	6962(4)	73(3)
C(2)	909(19)	1879(14)	7073(4)	85(4)
C(3)	-544(18)	2479(19)	7005(4)	93(4)
C(4)	-742(13)	4053(21)	6831(4)	88(4)
C(5)	525(13)	5033(14)	6725(3)	69(3)
C(6)	308(14)	6682(14)	6540(4)	79(3)
C(7)	1762(15)	7734(12)	6618(4)	77(3)
C(8)	3241(11)	6965(11)	6403(3)	56(3)
C(9)	4603(15)	8161(12)	6425(3)	79(3)
C(10)	6110(13)	7584(13)	6147(4)	80(3)
C(11)	5668(11)	6877(11)	5635(4)	62(3)
C(12)	7024(12)	5975(14)	5377(4)	79(3)
C(13)	6601(12)	5450(15)	4861(4)	90(4)
C(14)	4909(12)	4817(10)	4822(3)	60(3)
C(15)	4447(15)	4031(12)	4381(3)	72(3)
C(16)	2865(17)	3522(13)	4316(4)	81(3)
C(17)	1862(12)	3667(11)	4703(4)	64(3)
C(18)	2271(12)	4397(11)	5143(3)	57(3)
C(19)	3815(12)	4959(10)	5207(3)	50(2)
C(20)	4274(11)	5747(11)	5694(3)	53(2)
C(21)	3581(11)	5295(11)	6649(3)	51(3)
C(22)	2060(12)	4369(12)	6779(3)	54(3)



Общий вид и нумерация атомов молекулы соединения V

Уточненные спектральные характеристики могут служить для идентификации новых соединений рассматриваемых рядов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр получен на спектрометре UR-20 в таблетках КВг и вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на Фурье-спектрометре Varian FT-80A при 30 °C в CDCl_3 .

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы соединения V ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{OS}_2$) ромбические, $a = 8,463(2)$, $b = 8,313(2)$, $c = 26,676(5)$ Å, $\rho_{\text{выч}} = 1,297$ г/см 3 , $V = 1876,7$ Å 3 , $Z = 4$, пр. группа $P2_12_12_1$. Параметры ячейки и интенсивности 846 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ измерены на дифрактометре Syntex P-1 (MoK α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структура VII расшифрована по программе SHELXTL-81 и SHELXTL-93 [3, 4] и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Координаты атомов водорода найдены из разностного синтеза, их позиционные и тепловые параметры включены в уточнение. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,442$, $R_w = 0,1104$.

3,4,5,6,7,8-Гексагидроспиро[тиохромен-2,1'-циклогексан]тион-2' (VI). Насыщают сероводородом в течение 2 ч 30 мл уксусной кислоты, добавляют 2,2 г (0,01 моль) соединения I, 4,14 г (0,03 моль) эфирата трехфтористого бора и продолжают подавать сероводород 3 ч при температуре ~60 °C. Реакционную смесь обрабатывают 50 мл воды, экстрагируют эфиром (2 × 30 мл). Экстракт промывают водой, раствором карбоната натрия, сушат сульфатом магния. Растворитель упаривают, получают 1,85 г (74%) соединения IV. $T_{\text{пл}} 128...129$ °C (гексан), $R_f 0,88$ (пластинки Silufol UV-254, элюент гексан—эфир—ацетон, 4 : 1 : 1). Найдено, %: C 66,70; H 7,25; S 24,82. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2$. Вычислено, %: C 66,66; H 7,94; S 25,39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капитонова Е. В., Федотова О. В., Чушков А. А., Сорокин Н. Н., Харченко В. Г. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 898.
2. Федотова О. В., Липатова Е. В., Капитонова Е. В., Решетов П. В., Плотников О. П., Харченко В. Г. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1320.
3. Sheldrick G. M. User Manual. Rev/3/1. — Nicolet XRD Corp. USA, 1981.
4. Sheldrick G. M. SHELXTL-93. Programm for crystal structure refinement. — Univ. of Gottingen, FRG, 1993.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410026, Россия
e-mail: shtykov@scnit.saratov.su

Поступило в редакцию 18.12.97