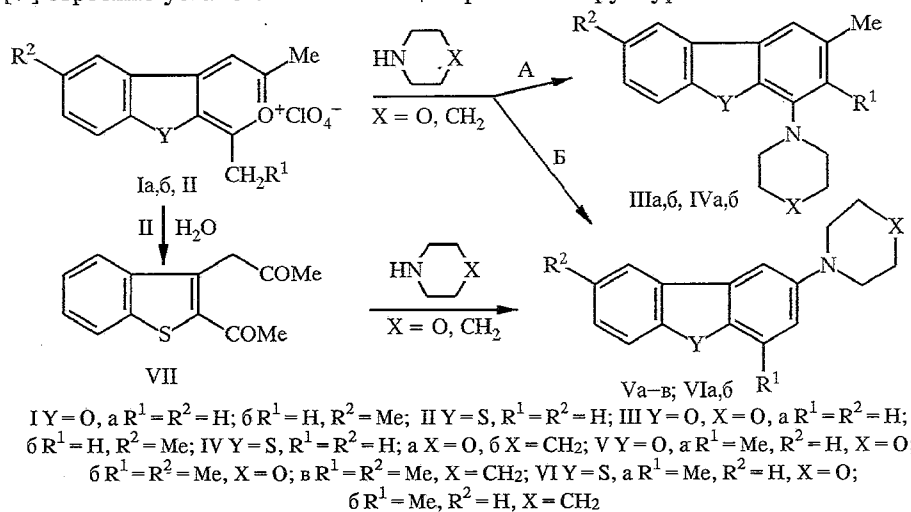


С. В. Толкунов, В. И. Дуленко

О РЕЦИКЛИЗАЦИИ 1,3-ДИМЕТИЛБЕНЗО[*b*]ФУРО[2,3-*c*]- И 1,3-ДИМЕТИЛБЕНЗО[*b*]ТИЕНО[2,3-*c*]ПИРИЛИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ. СИНТЕЗ 3-ДИАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОФУРАНА И ДИБЕНЗОТИОФЕНА

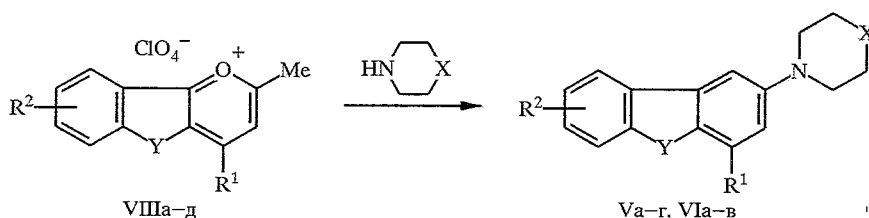
Установлена способность солей 2,4-диметилбензо[*b*]фуоро[3,2-*c*]пирилия и 2,4-диметилбензо[*b*]тиено[3,2-*c*]пирилия рециклизоваться под действием вторичных аминов в 3-диалкиламинопроизводные дибензофурана и дибензотиофена. Проведено сравнение физико-химических и спектральных характеристик полученных соединений с продуктами рециклизации солей 1,3-диметилбензо[*b*]фуоро[2,3-*c*]- и 1,3-диметилбензо[*b*]тиено[2,3-*c*]пирилия.

Рециклизация алкилзамещенных солей пирилия при действии вторичных аминов протекает с участием α -алкильных заместителей и приводит к образованию диалкиланилинов [1, 2]. Аналогично ведут себя бензо[*c*]пирилиевые катионы и катионы пирилия, конденсированные с гетероциклическими соединениями [3—6]. Строение образующихся продуктов рециклизации в случае бензо[*c*]пирилиевых солей и их гетероаналогов зависит от места первоначального присоединения вторичного амина и проходит по схеме ANRORC. Ранее нами было показано, что реакция солей 1-этил-3-метилбензо[*b*]фуоро[2,3-*c*]- и 1-этил-3-метилбензо[*b*]тиено[2,3-*c*]пирилия со вторичными аминами протекает по пути А с образованием 1-диалкиламинодибензофуранов и 1-диалкиламинодибензотиофенов [5, 6]. Строение продуктов рециклизации было установлено по их спектрам ЯМР ^1H (путь А, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$), тогда как вопрос строения аминокпроизводных IIIa, IVa ($\text{R}^1 = \text{H}$), полученных из 1,3-диметилзамещенных солей, оставался открытым из-за того, что в этом случае с помощью спектроскопии ЯМР ^1H затруднительно определить структуру продукта реакции, а метод аналогии — перенесение результатов рециклизации модельного соединения, имеющего 1-этил-3-метильные заместители, на соответствующие 1,3-диметильные заместители может привести к ошибке. Необходимо заметить, что во всех предыдущих работах по рециклизации бензо[*c*]пирилиевых солей и их гетероаналогов со вторичными аминами нет строгих доказательств строения образующихся соединений, и лишь в работе [7] строение установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.



В связи с этим мы изучили реакцию перхлоратов 2,4-диметилбензо[*b*]фуоро[3,2-*b*]- и 2,4-диметилбензо[*b*]тиено[3,2-*b*]пирилия VIIIa—д с вторичными аминами. Соли 2,4-диметилбензо[*b*]фуоро[3,2-*b*]- и 2,4-диметилбензо[*b*]тиено[3,2-*b*]пирилия — одна из четырех возможных изомерных форм солей пирилия, конденсированных с гетероциклической частью бензо[*b*]тиофена и бензо[*b*]фурана. Их реакции недостаточно изучены, что, вероятно, объясняется формальным сходством с солями бензо[*b*]пирилия, для которых не характерны реакции рециклизации. Наш интерес к реакциям солей VIIIa—д со вторичными аминами связан с возможностью получения 3-диалкиламинодифензофуранов V и 3-диалкиламинодифензотиофенов VI, которые являются одними из возможных продуктов рециклизации солей Ia и II по пути Б.

Мы установили, что при кипячении солей VIIIa—д со вторичными аминами происходит их рециклизация в 3-диалкиламинодифензофураны Va—в и 3-диалкиламинодифензотиофены VIa—в.



V Y = O, a R¹ = Me, R² = H, X = O; б R¹ = R² = Me, X = O; в R¹ = R² = Me, X = CH₂;
 г R¹ = Ph, R² = H, X = O; VI Y = S, а R¹ = Me, R² = H, X = O; б R¹ = Me, R² = H, X = CH₂;
 в R¹ = Ph, R² = H, X = O; VIIa, б, в Y = O, г, д Y = S; а R¹ = Me, R² = H; б R¹ = R² = Me;
 в R¹ = Ph, R² = H; г R¹ = Me, R² = H; д R¹ = Ph, R² = H

Т а б л и ц а 1

Характеристика синтезированных соединений III—VI

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т _{пл.} °C	Выход, %
		C	H	S(Cl)	N		
IIIa	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	<u>76,6</u> 76,4	<u>6,2</u> 6,4	—	<u>5,2</u> 5,2	103...104	56
IIIб	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	<u>76,8</u> 76,9	<u>6,6</u> 6,8	—	<u>5,1</u> 5,0	117...118	53
IVa	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	<u>76,5</u> 76,4	<u>6,2</u> 6,4	—	<u>5,0</u> 5,2	151...152	56
Vб	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	<u>77,0</u> 76,9	<u>6,6</u> 6,8	—	<u>5,1</u> 5,0	117...118	54
Vв	C ₁₉ H ₂₂ ClNO*	<u>69,0</u> 68,8	<u>6,7</u> 6,6	(10,5) (10,7)	<u>4,0</u> 4,2	264...265	42
Vг	C ₂₂ H ₁₉ NO ₂	<u>80,0</u> 80,2	<u>5,1</u> 5,2	—	<u>4,1</u> 4,3	125...126	68
VIa	C ₁₇ H ₁₇ NOS	<u>71,9</u> 72,1	<u>6,1</u> 6,0	<u>11,2</u> 11,3	<u>5,2</u> 5,0	143...144	56
VIб	C ₁₈ H ₂₀ CINS*	<u>68,3</u> 68,1	<u>6,4</u> 6,3	<u>9,9 (11,4)</u> 10,1 (11,2)	<u>4,2</u> 4,4	233...234	42
VIв	C ₂₂ H ₁₉ NOS	<u>76,3</u> 76,5	<u>5,3</u> 5,5	<u>9,0</u> 9,3	<u>4,0</u> 4,1	158...159	90

* Гидрохлорид.

Данные спектров ЯМР ^1H соединений III—VI

Соединение	Спектр ЯМР ^1H , м. д., КССВ (J), Гц								Прочие протоны
	1-CH ₃ (3-CH ₃)	6-CH ₃	2-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	
IIIa	(2,42)	—	6,82	7,48	7,78 д, J = 8,4	7,28 т	7,28 т	7,6 д, J = 8,4	3,36 и 3,94 (8H, м, CH ₂ -мор- фолина)
IIIb	(2,42)	2,47	6,82	7,48	7,81	—	7,25 д, J = 8,4	7,61 д, J = 8,4	3,36 и 3,94 (8H, м, CH ₂ -мор- фолина)
Va	2,49	—	6,80	7,46	7,80 д, J = 8,4	7,30 т	7,30 т	7,60 д, J = 8,4	3,36 и 3,94 (8H, м, CH ₂ -мор- фолина)
Vb	2,50	2,47	6,82	7,48	7,80	—	7,25 д, J = 8,4	7,61 д, J = 8,4	1,50, 1,67, 3,20 (9H, м, CH ₂ -пи- перидина)
VIa	2,50	—	7,15	7,84	8,36, J = 9,2	7,50	7,50	8,0 д, J = 9,2	3,40 и 400 (8H, м, CH ₂ -мор- фолина)
VIb	2,50	—	7,15	7,84	8,36, J = 9,2	7,48 т	7,48 т	8,0 д, J = 9,2	1,50, 1,67, 3,20 (9H, м, CH ₂ -пи- перидина)

Проведя исследование состава продуктов рециклизации солей Ia и II методом ВЭЖХ с использованием в качестве свидетелей соединений Va и VIa, мы обнаружили, что главными продуктами реакции являются соединения IIIa и IVa (содержание в смеси 95%) с небольшой примесью соответствующих изомерных соединений Va и VIa (содержание в смеси не превышает 5%). Образование изомерных структур Va и VIa из солей Ia и II можно объяснить не только присоединением вторичного амина по положению 3 катионов пирилия I и II, но и возможностью раскрытия пирилиевого цикла образующейся в ходе реакции водой до 1,5-дикарбонильного соединения, которое может образовать, во-первых, 1-оксипроизводные дибензотиофена и дибензофурана и, во-вторых, уже известные аминопроизводные. Косвенным подтверждением гипотезы образования 1,5-дикарбонильных соединений в реакционной массе служит тот факт, что в большинстве случаев при реакции со вторичными аминами были выделены соответствующие оксипроизводные [5, 6]. Проверка этого предположения осуществлялась путем введения в реакцию с морфолином 2-ацетил-3-ацетонилбензо[b]тиофена VII, полученного из перхлората II (при этом нами выделен амин Vb и 1-окси-3-метилдибензотиофен).

Доступность солей бензо[b]тиено [3,2-b]- и бензо[b]фуру [3,2-b]пирилия и легкость их превращения в соответствующие аминопроизводные дибензотиофена и дибензофурана делает эту реакцию удобной для получения последних. В табл. 1 представлены данные о результатах рециклизации солей VIIa—д, имеющих различные заместители в пирилевом и бензольном циклах, со вторичными аминами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Perkin-Elmer 180 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H — на приборе Gemini-200 в пиридине- D_5 , внутренний стандарт ТМС. Анализ продуктов реакции проводили методом ВЭЖХ, хроматограф фирмы Laboratory pristroje, Praha, детектор — дифференциальный рефрактометр RIDK-102, колонка 3×150 мм, неподвижная фаза Sepagop C18, подвижная фаза — метанол—вода, 7 : 3. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Исходные соединения Ia, б и II синтезированы по методикам работ [5, 6], а VIIa, в—д — [8, 9].

Перхлорат 2,4,8-триметилбензо[б]фуоро[3,2-б]пирилия VIIIб получен по ранее описанному способу [9] с выходом 83%. $T_{\text{пл}}$ 220...221 °C.

Общая методика получения соединений III—VI. Смесь 5 ммоль соответствующего перхлората I, II или VIII, 3 мл вторичного амина и 15 мл изопропилового спирта кипятят 3 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Остаток растворяют в бензоле. Промывают водой и 10% раствором щелочи для удаления оксисоединений. Бензольный слой сушат MgSO_4 . Бензол удаляют, а остаток кристаллизуют из гептана. Соединения Vв и VIб выделяют в виде гидрохлоридов. Кристаллизуют из спирта. Данные о соединениях III—VI представлены в табл. 1.

2-Ацетил-3-ацетонилбензо[б]тиофен VII. К суспензии 3,15 г (0,01 моль) соли II в 100 мл бензола добавляют при встряхивании 50 мл 10% раствора NaHCO_3 . Продолжают встряхивание до полного исчезновения суспензии перхлората II. Бензольный слой отделяют, промывают водой и сушат MgSO_4 . Бензол упаривают в вакууме. Выход 2,5 г (91%). $T_{\text{пл}}$ 67...68 °C (из гептана). ИК спектр: 1705, 1655, 1580, 1550, 1430, 1360, 1320, 1240, 1170, 970, 770, 740 cm^{-1} . Найдено, %: C 67,5; H 5,5; S 13,6. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 67,3; H 5,4; S 13,8.

1-Метил-3-морфолинодобензотиофен VIa. Смесь 2,3 г (10 ммоль) соединения VII и 10 мл морфолина кипятят 4 ч. Избыток амина отгоняют в вакууме. Остаток растворяют в бензоле и промывают 10% HCl . Бензольный слой отделяют, а водный подщелачивают. Выделившийся амин экстрагируют эфиром. Эфирный слой сушат MgSO_4 и упаривают. Остаток кристаллизуют из гептана. Выход 0,56 г (20%) дибензотиофена VIa. ИК спектр и спектр ЯМР вещества идентичны спектрам 1-метил-3-морфолинодобензотиофена, полученного из перхлората VIIIг (табл. 1). Проба смешения этих соединений не дает депрессии температуры плавления. ИК спектр: 1590, 1580, 1565, 1420, 1390, 1300, 1260, 1250, 1200, 1120, 980, 900, 860, 775, 750 cm^{-1} .

Из бензольного слоя выделяют 1-окси-3-метилдобензотиофен с характеристиками, идентичными литературным данным [5]. Выход 11%. По этой же методике из соединений VII и пиперидина получают с выходом 23% 1-метил-3-морфолинодобензотиофен (VIб), который идентичен полученному из перхлората VIIIг (табл. 1). ИК спектр: 1590, 1575, 1500, 1420, 1300, 1200, 1160, 1060, 1040, 875, 770, 740, 725 cm^{-1} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diels O., Alder K. // Ber. — 1927. — Bd 60. — S. 716.
2. Balaban A. T., Dinculescu A., Dorofeenko G. N., Fischer G. V., Koblik A. V., Mezheritskii V. V., Schrot W. // Adv. Heterocycl. Chem. / Ed. A. R. Katritzky. — N. Y.: Acad. Press, 1982. — Suppl. 2. — P. 128.
3. Дорофеев Г. Н., Садекова Е. И., Гончарова В. М. // ХГС. — 1970. — № 10. — С. 1308.
4. Дуленко В. И., Алексеев Н. Н. // ДАН. — 1972. — Т. 206. — С. 351.
5. Дуленко В. И., Толкунов С. В., Алексеев Н. Н. // ХГС. — 1981. — № 10. — С. 1351.
6. Дуленко В. И., Толкунов С. В. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 889.
7. Дуленко В. И., Кибальный А. В., Николокин Ю. А., Лукьяненко В. И., Гончаров А. В., Сидоров С. А., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т. // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 546.
8. Дорофеев Г. Н., Волбушко В. И., Дуленко В. И., Корнилова Э. Н. // ХГС. — 1976. — № 9. — С. 1181.
9. Волбушко В. И. Дис....канд. хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1982. — 159 с.

Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Донецк 340114

Поступило в редакцию 10.04.97

e-mail: dulenko@infou.dipr.donetsk.ua