

Н. А. Орлова, Т. Н. Герасимова, В. В. Шелковников

СИНТЕЗ *трет*-БУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ  
1-БЕНЗОТИОПИРИЛИЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

На основе перхлоратов 2-(*n*-*трет*-бутилфенил)-4-метил-6-*трет*-бутил-, 2-метил-4,6-ди(*трет*-бутил)- и 2,4-диметил-6-*трет*-бутил-1-бензотиопирилия синтезирован ряд полиметиновых тиопирилиевых красителей симметричного и несимметричного строения, содержащих 1...4 *трет*-бутильных групп.

Пирило- и тиопирилоцианины с тремя или пятью метиновыми группами обладают интенсивным поглощением в области 680...880 нм и могут быть использованы в регистрирующих слоях оптических дисков типа WORM. Наличие в их молекулах *трет*-бутильных групп повышает растворимость в органических средах и улучшает пленкообразование [1]. Ранее нами были синтезированы и исследованы красители на основе перхлората 4-метил-6-*трет*-бутилтиофлавиля (I) [2].

Целью данной работы является расширение ряда красителей на основе солей 1-бензотиопирилия, содержащих 1...2 *трет*-бутильные группы в молекуле. Для их получения мы использовали два подхода.

Во-первых, из *n*-*трет*-бутилтиофенола (II) и *n*-*трет*-бутилбензоилуксусного эфира (III) аналогично [3] был синтезирован не известный ранее тиохромон IV, превращенный реакцией с метилмагниййодидом по [2] в перхлорат 1-бензотиопирилия V, молекула которого содержит дополнительную *трет*-бутильную группу по сравнению со структурой I. Во-вторых, конденсацией соединения II с ацетоуксусным эфиром по [4] был получен тиохромон VI, содержащий метильную группу в положении 2. Реакции последнего с *трет*-бутилмагнийбромидом и метилмагниййодидом приводят к тиопирилиевым солям VII и VIII соответственно.

Взаимодействием соединений V и VII с оргомуравьиным эфиром либо с *n*-диалкиламинобензальдегидами IXа,б обычными методами были синтезированы соответствующие красители X—XIII. На основе соли VIII получен бистирил XIV, аналог которого, не содержащий *трет*-бутильной группы, интенсивно поглощает при 836 нм [5].

Строение синтезированных соединений установлено на основании данных элементного анализа и спектроскопии. Так, в ИК спектрах тиохромонов IV и VI помимо полос валентных колебаний *трет*-бутильных групп (2880...3050) содержатся две интенсивные полосы поглощения в области ~1600, отвечающие валентным колебаниям сопряженной C=O группы, и две полосы в области колебаний тиопирилиевого цикла (1500 и 1560 см<sup>-1</sup>). ИК спектры солей тиопирилия V, VII и VIII содержат очень интенсивную полосу поглощения при 1100 см<sup>-1</sup> (перхлорат-анион). Данные спектров ПМР полностью отвечают структурам синтезированных соединений. Значения констант спин-спинового взаимодействия протонов H $\alpha$  и H $\beta$  (13...15 Гц) в спектрах красителей X—XIV однозначно свидетельствуют об их *транс*-расположении. Все красители интенсивно поглощают в области 720...820 нм. Введение *трет*-бутильной группы в положение 6 приводит к батохромному сдвигу  $\lambda_{\text{max}}$  на 5...18 нм во всех случаях, кроме бистирила XIV (ср. [5—7]).

Результаты физико-химических исследований слоев на основе синтезированных красителей будут представлены в отдельной статье.



## Характеристики перхлоратов 1-бензотиопирилия V, VII, VIII

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				T <sub>разл.</sub> °C	Выход, %
		C	H	Cl	S		
V	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> ClO <sub>4</sub> S	64,78	6,80	7,92	7,10	140	73
		64,20	6,51	7,90	7,14		
VII	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>4</sub> S	58,05	6,89	9,60	8,40	180	22
		57,97	6,76	9,51	8,60		
VIII	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>4</sub> S	54,62	5,99	10,70	9,15	210	59
		54,46	5,79	10,72	9,69		

Соединение	Спектр ПМР, δ, м. д.						
	Me, с	<i>t</i> -Bu, с	3-Н, с	5-Н, д, (J, Гц)	7-Н, д, д (J <sub>1</sub> , J <sub>2</sub> , Гц)	8-Н, д (J, Гц)	Н <sub>аром</sub> , д (J, Гц)
V	3,30	1,31 1,43	8,91	8,46 (1,5)	8,19 (8,5; 1,5)	8,61 (8,5)	7,65 (8,5), 8,18 (8,5)
VII	3,16	1,32 1,65	8,39	8,85 (2)	8,04 (9; 2)	8,33 (9)	
VIII	3,26	1,51	8,55	8,60 (2)	8,32	8,50 (9)	
	3,29				(9; 2)		

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе UR-20, а электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Spesord M-40 в хлористом метиле (приведены длинноволновые полосы поглощения). Спектры ПМР сняты на приборе Bruker WP-200 SY на частоте 200 МГц в CDCl<sub>3</sub> или в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выходы, физико-химические и спектральные характеристики и данные элементного анализа солей тиопирилия и красителей приведены в таблицах 1 и 2.

*n*-трет-Бутилбензоилуксусный эфир (III) получают из *n*-трет-бутилбензоилхлорида по методике [8]. Продукт реакции — масло, содержащее 65% эфира III (по данным ПМР и ГЖХ), без предварительной очистки используют в следующей стадии. Спектр ПМР эфира III (CDCl<sub>3</sub>): 1,23 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,30 (9H, с, *t*-Bu); 3,95 (2H, с, COCH<sub>2</sub>); 4,17 (2H, к, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7,46 (2H, д, Н<sub>аром</sub>); 7,86 м. д. (2H, д, Н<sub>аром</sub>).

2-(*n*-трет-Бутилфенил)-6-трет-бутил-4H-1-бензотиопиран-4-он (IV). Раствор 26,0 мл тиофенола II и 20,0 г неочищенного эфира III из предыдущего опыта добавляют по каплям к полифосфорной кислоте, приготовленной из 100 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (*d* = 1,87 г/см<sup>3</sup>) и 200 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 100 °C, затем перемешивают при 90...100 °C еще 20 мин. Смесь охлаждают до 40...45 °C, выливают на раздробленный лед, вязкий желтый продукт экстрагируют эфиром, экстракт промывают 2% NaOH, затем водой, высушивают MgSO<sub>4</sub> и упаривают, остаток промывают гексаном. Получают 9,3 г (61%) тиохромона IV, T<sub>пл</sub> 172...174 °C (из спирта). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>): 1590 с, 1620 с (C=O сопрж.), 2850...3050 см<sup>-1</sup> (*t*-Bu). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,35 (9H, с, *t*-Bu); 1,39 (9H, с, *t*-Bu); 7,24 (1H, с, 3-Н); 7,45...7,70 (6H, м, 4Н<sub>аром</sub>, 7-Н, 8-Н); 8,55 м. д. (1H, д, 5-Н, J = 2 Гц). Найдено, %: C 78,64; H 7,46; S 9,10. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>OS. Вычислено, %: C 78,81; H 7,48; S 9,15.

Перхлорат 2-(*n*-трет-бутилфенил)-4-метил-6-трет-бутил-1-бензотиопирилия (V) получают из тиохромона IV и метилмагнийиодида по [2].

## Характеристики 1-бензотиопирилевых красителей X—XIV

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %					~Тразл. °С	ЭСП, $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ )	Спектры ПМР, $\delta$ , м. д.	Выход, %
		C	H	Cl	N	S				
X	C <sub>49</sub> H <sub>55</sub> ClO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>72,78</u> 72,88	<u>6,86</u> 6,86	<u>4,27</u> 4,39		<u>7,84</u> 7,94	280	743 пл (4,54), 812 (5,20)	1,32 (18H, с, <i>t</i> -Bu), 1,41 (18H, с, <i>t</i> -Bu), 7,56 (4H, д, <i>m</i> -H, <i>J</i> = 8 Гц), 7,73 (6H, м, $\alpha$ -H, 7-H, 8-H), 7,88 (4H, д, <i>o</i> -H, <i>J</i> = 8 Гц), 8,38 (4H, м, 3-H, 5-H), 8,88 (1H, т, $\beta$ -H, <i>J</i> = 13 Гц)	46
XIa	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> ClNO <sub>4</sub> S	<u>68,26</u> 68,31	<u>6,55</u> 6,60	<u>6,20</u> 6,11	<u>2,44</u> 2,41	<u>5,70</u> 5,53	270	727 (5,06)	1,41 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 1,52 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 3,29 (6H, с, NMe <sub>2</sub> ), 6,93 (2H, д, <i>m'</i> -H, <i>J</i> = 9 Гц), 7,70 (2H, д, <i>m</i> -H, <i>J</i> = 8 Гц), 7,90...8,04 (7H, м, $\alpha$ -H, <i>o</i> -H, <i>o'</i> -H, 7-H, 8-H), 8,41 (1H, д, $\beta$ -H, <i>J</i> = 14 Гц), 8,57 (1H, уш. с, 5-H), 8,59 (1H, с, 3-H)	68
XIб	C <sub>35</sub> H <sub>42</sub> ClNO <sub>4</sub> S	<u>68,70</u> 69,11	<u>7,09</u> 6,96	<u>6,16</u> 5,82	<u>2,06</u> 2,30	<u>5,60</u> 5,27	200	735 (5,05)	1,27 (6H, т, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7 Гц), 1,34 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 1,45 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 3,55 (4H, к, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , <i>J</i> = 7 Гц), 6,86 (2H, д, <i>m'</i> -H, <i>J</i> = 9 Гц), 7,62 (2H, д, <i>m</i> -H, <i>J</i> = 8 Гц), 7,81 (1H, д, $\alpha$ -H, <i>J</i> = 13 Гц), 7,81...7,91 (2H, м, 7-H, 8-H), 7,97 (2H, д, <i>o</i> -H, <i>J</i> = 8 Гц), 8,02 (2H, д, <i>o'</i> -H, <i>J</i> = 9 Гц), 8,42 (1H, уш. с, 5-H), 8,54 (1H, д, $\beta$ -H, <i>J</i> = 13 Гц), 8,57 (1H, с, 3-H)	65
XII	C <sub>37</sub> H <sub>47</sub> ClO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>67,50</u> 67,81	<u>7,54</u> 7,22	<u>5,70</u> 5,41	—	<u>9,60</u> 9,79	170	776 (5,03), 805 пл (5,01)	1,42 (18H, с, <i>t</i> -Bu), 1,66 (18H, с, <i>t</i> -Bu), 6,86 (2H, д, $\alpha$ -H, <i>J</i> = 13 Гц), 7,56 (2H, с, 3-H), 7,70 (2H, д, д, 7-H, <i>J</i> <sub>1</sub> = 8, <i>J</i> <sub>2</sub> = 2 Гц), 7,78 (2H, д, 8-H, <i>J</i> = 8 Гц), 8,27 (1H, т, $\beta$ -H, <i>J</i> = 13 Гц), 8,44 (2H, д, 5-H, <i>J</i> = 2 Гц)	32
XIII	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> ClNO <sub>4</sub> S	<u>64,23</u> 64,33	<u>6,79</u> 6,80	<u>6,86</u> 7,03	<u>2,87</u> 2,78	<u>6,20</u> 6,36	220	718 (4,92)	1,36 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 1,65 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 3,11 (6H, с, NMe <sub>2</sub> ), 6,70 (2H, д, <i>m</i> -H, <i>J</i> = 8,5 Гц), 7,44 (1H, д, $\alpha$ -H, <i>J</i> = 15 Гц), 7,69 (1H, д, 7-H, <i>J</i> = 8,5 Гц), 7,78 (2H, д, <i>o</i> -H, <i>J</i> = 8,5 Гц), 7,85...7,91 (2H, м, 3-H, 8-H), 7,96 (1H, д, $\beta$ -H, <i>J</i> = 15 Гц), 8,44 (1H, уш. с, 5-H)	60
XIV	C <sub>33</sub> H <sub>37</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	<u>66,49</u> 66,82	<u>6,46</u> 6,29		<u>4,59</u> 4,72		205	809 (4,93)	1,47 (9H, с, <i>t</i> -Bu), 3,09 (6H, с, NMe <sub>2</sub> ), 3,14 (6H, с, NMe <sub>2</sub> ), 6,68 (2H, д, <i>m</i> -H, <i>J</i> = 9 Гц), 6,75 (2H, д, <i>m'</i> -H, <i>J</i> = 9 Гц), 7,38 (1H, д, $\alpha$ -H, <i>J</i> = 15 Гц), 7,59...7,63 (4H, м, <i>o</i> -H, $\alpha'$ -H, $\beta$ -H), 7,77 (3H, м, <i>o'</i> -H, 8-H), 7,81 (1H, д, д, 7-H, <i>J</i> <sub>1</sub> = 8, <i>J</i> <sub>2</sub> = 2 Гц), 8,19 (1H, д, $\beta'$ -H, <i>J</i> = 15 Гц), 8,25 (1H, с, 3-H), 8,31 (1H, д, 5-H, <i>J</i> = 1,5 Гц)	28

Перхлорат 2-(*n*-*трет*-бутилфенил)-4-{3-[2-(*n*-*трет*-бутилфенил)-6-*трет*-бутил-1-бензотиопиранлиден-4]-1-пропенил}-6-*трет*-бутил-1-бензотиопирилия (X) синтезируют кипячением 1,9 г перхлората V с 2 мл ортомуравьиного эфира и 0,7 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в 2 мл смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1 : 1) в течение 20 мин.

2-Метил-6-*трет*-бутил-4Н-1-бензотиопиран-4-он (VI) получают взаимодействием эквимолярных количеств тиофенола II и ацетоуксусного эфира в полифосфорной кислоте при 90 °С в течение 1 ч (ср. [4]). Продукт реакции, выделенный аналогично соединению IV, хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , собирая бесцветную фракцию, элюирующуюся после двух окрашенных зон (элюент бензол). Выход тиохромона VI — 57%, светло-желтое масло. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ): 1595 с, 1630 с (C=O сопряж.), 2950...3050  $\text{cm}^{-1}$  (*t*-Bu). Спектр ПМР ( $\text{CCl}_4$ ): 1,35 (9H, с, *t*-Bu); 2,35 (3H, д, Me,  $J = 1$  Гц); 6,63 (1H, м, 3-Н); 7,32 (1H, д, 8-Н,  $J = 8$  Гц); 7,52 (1H, д, д, 7-Н,  $J_1 = 8, J_2 = 2$  Гц); 8,34 м. д. (1H, д, 5-Н,  $J = 2$  Гц). Найдено, %: С 72,87; Н 6,96.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OS}$ . Вычислено, %: С 72,37; Н 6,94.

Перхлорат 2-метил-4,6-ди-*трет*-бутил-1-бензотиопирилия (VII). К раствору 13,3 г тиохромона VI в 60 мл сухого эфира добавляют по каплям раствор *t*-BuMgBr, приготовленный из 4,1 г Mg и 19 мл свежеперегнанного *t*-BuBr в 170 мл сухого эфира. Смесь кипятят 1 ч, отгоняют ~120 мл эфира и добавляют 120 мл сухого бензола, после чего кипятят еще 1 ч. После завершения реакции отгоняют ~100 мл растворителя, реакционную массу охлаждают до -20 °С и при интенсивном перемешивании и охлаждении медленно добавляют по каплям 50 мл 20%  $\text{HClO}_4$ . Охлаждение убирают, из расслоившейся реакционной смеси отделяют верхний слой (темное масло) и затирают его с эфиром. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают, затем пересаждают из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  эфиром.

Перхлорат 2,4-диметил-6-*трет*-бутил-1-бензотиопирилия (VIII) синтезируют из тиохромона VI аналогично соли V.

Стирилы XIa,б и XIII получают нагреванием соли V или VII с эквимолярным количеством соответствующего ароматического альдегида в уксусном ангидриде при 100 °С.

Перхлорат 2,4-бис[(*n*-диметиламинофенил)этилен]-6-*трет*-бутил-1-бензотиопирилия (XIV) получают кипячением 1,0 г перхлората VIII с 1,0 г бензальдегида IXa в 6 мл спирта в течение 4 ч (ср. [5]).

Перхлорат 2-3-[(4,6-ди-*трет*-бутил-1-бензотиопиранлиден)-1-пропенил]-4,6-ди-*трет*-бутил-1-бензотиопирилия (XII). Кипятят 0,5 г перхлората VII, 1,9 мл ортомуравьиного эфира и 0,5 мл сухого пиридина в 5 мл смеси ацетонитрил—уксусный ангидрид (4 : 1) в течение 5 мин, затем выливают в 10%  $\text{HClO}_4$ . Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе и пересаждают из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в гексан.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимова Т. Н., Шелковников В. В. // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — С. 102.
2. Орлова Н. А., Павлова Н. В., Иванова З. М., Шелковников В. В., Герасимова Т. Н. // Сиб. хим. журн. — 1993. — Вып. 1. — С. 57.
3. Bossert F. // Lieb. Ann. Chem. — 1964. — Bd 680. — S. 40.
4. Nakazumi H., Ueyama T., Kitao T. // J. Heterocycl. Chem. — 1984. — Vol. 21. — P. 193.
5. Nakazumi H., Watanabe S., Kado S., Kitao T. // Chem. Lett. — 1989. — N 6. — P. 1039.
6. Толмачев А. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1173.
7. Кудинова М. А., Курдюков В. В., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 339.
8. Синтезы органических препаратов. — М.: Мир, 1959. — Сб. 9. — С. 84.