

Л. Н. Собенина, Л. Е. Протасова, М. П. Сергеева, О. В. Петрова,
Т. Н. Аксаментова, О. Б. Козырева, Р. И. Половникова,
А. И. Михалева, Б. А. Трофимов

СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭФИРОВ ПИРРОЛДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

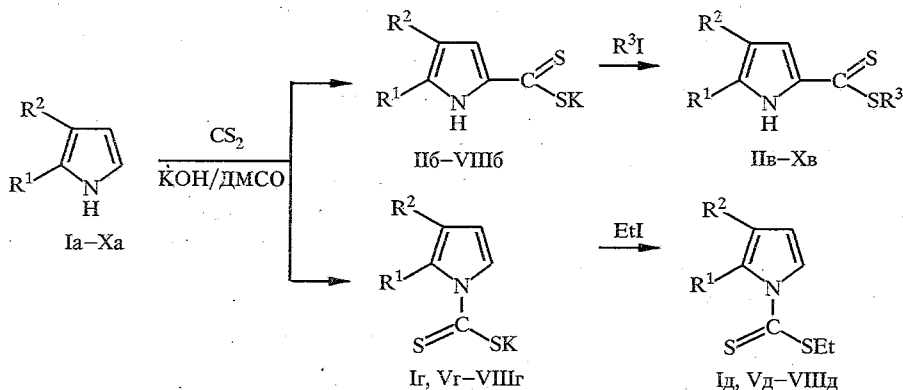
Взаимодействием алкилпирролов с сероуглеродом в присутствии алкилгалогенидов в системе КОН—ДМСО получены пиррол-2-дителиокарбоксилаты. Пиррол и его арилпроизводные в этих условиях превращаются преимущественно в пиррол-1-дителиокарбоксилаты. Методами полярографии и циклической вольтамперометрии изучены электронное строение и окислительно-восстановительные свойства синтезированных соединений.

Повышенный интерес к соединениям, содержащим дителиокарбоксилатную функцию, в том числе пирролдителиокарбонным кислотам и их производным, обусловлен высоким химическим потенциалом этого ряда соединений, их биологической активностью и другими практически полезными свойствами [1—4].

Пирролдителиокарбоксилаты синтезируют из пирролов и сероуглерода, причем в зависимости от условий реакции продуктами могут быть как 2- и 3-, так и 1-дителиокарбоксилаты [3, 4]. В последнем случае реакцию обычно проводят в апротонных растворителях в присутствии оснований [3].

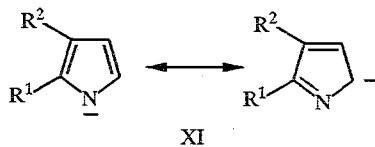
Недавно [5, 6] мы сообщили, что в системе КОН—ДМСО замещенные пирролы легко реагируют с сероуглеродом и галоидными алкилами, образуя либо селективно [например, в случае 4,5,6,7-тетрагидроиндола (IIIa)] пиррол-2-дителиокарбоксилат IIв с выходом более 70% [5], либо смесь 1- и 2-изомерных дителиокарбоксилатов [например, 2-фенилпиррол (Va) в аналогичных условиях дает оба ожидаемых структурных изомера Vв и Vд в соотношении 2 : 1] [6].

Для того, чтобы достигнуть более глубокого понимания этой реакции, установить границы ее применимости, факторы, влияющие на ее селективность, мы изучили взаимодействие ряда замещенных пирролов с сероуглеродом и алкилгалогенидами в системе КОН—ДМСО (комнатная температура, 4...6 ч).

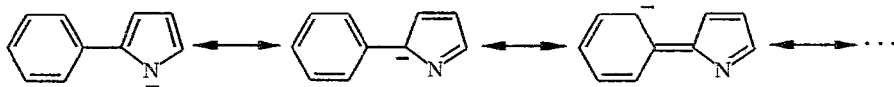


$\text{R}^3 = \text{Et}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (I); $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$ (II); $\text{R}^1 = n\text{-Pr}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (III); $\text{R}^1 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = n\text{-Pr}$ (IV); $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (V); $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = n\text{-Pr}$ (VI); $\text{R}^1 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (VII); $\text{R}^1 = 2\text{-нафтил}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (VIII); $\text{R}^3 = \text{R}^1 = n\text{-Pr}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (IX); $\text{R}^1 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = n\text{-Pr}$ (X)

Установлено, что эта реакция имеет общий характер и в нее вступают пирролы с различными заместителями, в том числе с алкильными и арильными. Влияние заместителей на соотношение образующихся пиррол-1- и пиррол-2-дитиокарбоксилатов (Vд—VIIIд) : (Vв—VIIIв) (табл. 1) подтверждает вывод, сделанный авторами работы [6], об изменении природы амбидентных пиррольных анионов XI в зависимости от строения радикалов R¹ и R².



Очевидно, электронодонорные алкильные заместители (соединения IIа—IVа) концентрируют отрицательный заряд на пиррольном кольце и смещают электронную плотность к атому С(2), облегчая таким образом образование С-аддуктов IIв—VIIIв, в то время как электроноакцепторные арильные заместители, наоборот, перераспределяют заряд с пиррольного кольца в сторону заместителя.



Поскольку анионный центр в положении 5 пиррольного кольца в данном случае стерически недоступен, сероуглерод атакуется преимущественно атомом азота, поэтому вероятность образования N-дитиокарбаматов Vд—VIIIд увеличивается.

Взаимодействие незамещенного пиррола с сероуглеродом в указанной системе, как и в случаях, описанных в обзоре [3], приводит исключительно к образованию N-замещенного аддукта с выходом 63%.

Пиррол-2- и пиррол-1-дитиокарбоксилаты IIв—Xв, Id, Vд—VIIIд (табл. 1), очищенные колоночной хроматографией (Al₂O₃, гексан), представляют собой желтые или оранжевые кристаллы с невысокими температурами плавления. Пиррол-1-дитиокарбоксилат Id — желтая жидкость (из-за окраски не удалось определить показатель преломления), соединение VIд — масло.

Строение синтезированных соединений подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии. В ИК спектрах всех пирролов присутствуют полосы поглощения группы С=S в области 1200...1270 см⁻¹. В соединениях Id, Vд—VIIIд, имеющих дитиокарбоксыльную группу у атома азота, исчезают полосы, характерные для группы NH (3300...3390 см⁻¹) и появляется широкая интенсивная полоса в области 1300 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям связи С—N [7].

В спектрах ПМР (табл. 1) пиррол-2-дитиокарбоксилатов IIв—Xв отсутствуют сигналы α-протонов пиррольного кольца, имеющиеся в пиррол-1-дитиокарбоксилатах Id, Vд—VIIIд. Положение, мультиплетность и интегральные интенсивности сигналов полностью соответствуют структуре соединений IIв—Xв, Id, Vд—VIIIд.

С целью установления геометрической структуры исследуемых пирролов измерены их диэлектрические проницаемости.

Установлено, что дипольные моменты μ пиррол-2-дитиокарбоксилатов IIв, IIIв, IXв, Xв, содержащих алкильные заместители в пиррольном кольце, практически не зависят от их строения (табл. 2). Введение же фенильной группы в положение 5 пиррольного кольца (соединение Vв) вызывает уменьшение величины μ, как и в случае NH-пирролов [8].

Характеристики синтезированных соединений IIIв—Хв, Iд, VIд—VIIIд*

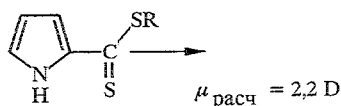
Соединение	Брутто-формула	T _{пл.} °C	d ₄ ²⁰	Спектр ПМР, δ, м. д. (CDCl ₃)					Выход, %
				R ¹	R ²	R ³	H-2	H-3	
IIIв	C ₁₂ H ₁₉ NS ₂	—	1,1009	1,21 (Me); 1,62 (CH ₂); 2,50 (CH ₂)	0,90 (Me); 2,40 (CH ₂)	1,32 (Me); 3,35 (CH ₂ S)		6,9	69
IVв	C ₁₄ H ₂₃ NS ₂	—	1,1006	0,92 (Me); 1,50 (CH ₂); 2,58 (CH ₂)	0,92 (Me); 1,51 (CH ₂); 2,33 (CH ₂)	1,32 (Me); 3,38 (CH ₂ S)		6,88	71
VIв	C ₁₆ H ₁₉ NS ₂	32...33	—	7,43 (Ph)	0,98 (Me); 1,65 (CH ₂); 2,60 (CH ₂)	1,40 (Me); 3,38 (CH ₂ S)		7,03	30
VIIв	C ₁₃ H ₁₂ ClNS ₂	60...61	—	7,44 (Ph)	6,59 (H-4)	1,38 (Me); 3,38 (CH ₂ S)		7,16	38
VIIIв	C ₁₇ H ₁₅ NS ₂	62...63	—	7,69...8,01 (нафтил)	6,72 (H-4)	1,39 (Me); 3,41 (CH ₂ S)		7,16	30
IXв	C ₁₃ H ₂₁ NS ₂	—	1,1132	1,10 (Me); 1,69 (CH ₂); 2,52 (CH ₂)	0,98 (Me); 2,41 (CH ₂)	1,21 (Me); 1,69 (CH ₂); 3,35 (CH ₂ S)		6,90	75
Хв	C ₁₅ H ₂₅ NS ₂	—	1,0374	0,80 (Me); 1,45 (CH ₂)	0,80 (Me); 1,45 (CH ₂)	1,10 (Me); 3,21 (CH ₂ S)		6,78	69
Iд	C ₇ H ₉ NS ₂	—	1,1625	6,27 (H-5)	7,68 (H-4)	1,36 (Me); 3,32 (CH ₂ S)	7,68	6,27	63
VIд	C ₁₆ H ₁₉ NS ₂	—	Масло	7,28 (Ph)	0,84 (Me); 1,48 (CH ₂); 2,30 (CH ₂)	1,34 (Me); 3,15 (CH ₂ S)	7,50	6,19	44
VIIд	C ₁₃ H ₁₂ ClNS ₂	29...30	—	7,25 (Ph)	6,35 (H-4)	1,30 (Me); 3,21 (CH ₂ S)	7,42	6,25	37
VIIIд	C ₁₇ H ₁₅ NS ₂	50...51	—	7,35...7,80 (нафтил)	6,26 (H-4)	1,19 (Me); 3,14 (CH ₂ S)	7,29	6,43	36

* Характеристики соединений IIв, Vв, VIд приведены в работе [6].

Дипольные моменты пирролдитиокарбоксилатов (бензол, 25 °С)

Соединение	R ¹	R ²	R ³	μ, D
Шв		(CH ₂) ₄	Et	2,32
Шв	Pr	Et	Et	2,48
IXв	Pr	Et	Pr	2,42
Xв	Bu	Pr	Pr	2,43
Vв	Ph	H	Et	1,72
Id	H	H	Et	2,04

По векторно-аддитивной схеме рассчитаны дипольные моменты двух возможных плоских изомеров пропиловых эфиров пиррол-2-дитиокарбоновой кислоты (табл. 3, соединения XII, XIII). Наилучшее согласие с экспериментальным значением μ получено для изомера XII с *транс*-ориентацией связей C=S и S-R.



Рассчитанный дипольный момент $\mu_{\text{расч}}$ направлен по связи C—S, соединяющей дитиокарбонильную группу с пиррольным кольцом.

Дипольный момент N-замещенного пиррола Id составляет 2,04 D и соответствует выходу из плоскости этильной группы (табл. 2, *гош*-конформер).

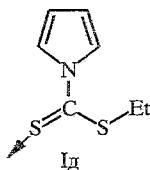


Таблица 3

Рассчитанные дипольные моменты пирролов в зависимости от ориентации алкильной группы относительно связи C=S

Соединение	Конфигурация		
	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>гош</i>
XII 	1,4	2,2	1,8
XIII 	2,0	4,0	3,1
Id 	0,5	1,8	2,1

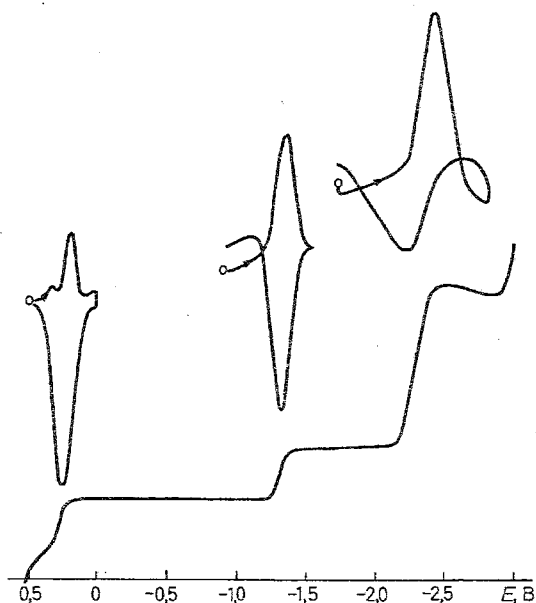
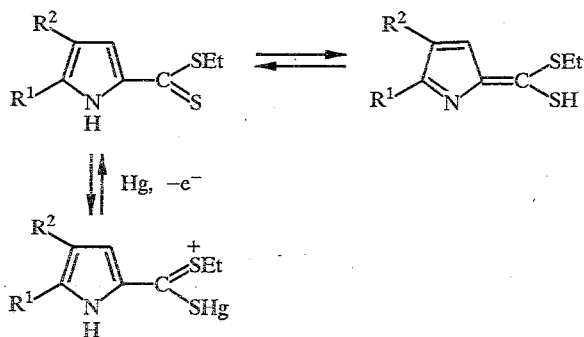


Рис. 1. Полярограмма и циклическая вольтамперограмма (скорость сканирования потенциала 1 В/с) электрохимических процессов этилового эфира 5-фенил-2-пирролдитиокарбонной кислоты (Vв)

Для изучения электронного строения и окислительно-восстановительных свойств пиррол-2- Пв—Хв и пиррол-1-дитиокарбоксилатов Id, Vд—VIIIд использованы электрохимические методы: полярография и циклическая вольтамперометрия на ртутном каплюющем электроде в растворе 0,1...0,05 моль/л Cu_4NClO_4 в ДМФА. На полярограмме пиррол-2-дитиокарбоксилатов (Пв—Vв, VIIв, VIIIв) наблюдаются как анодные, так и катодные волны (табл. 4). Анодные волны являются одноэлектронными, обратимыми [$\Delta E/\Delta i_{\text{пр}}/i$] 60 мВ, на циклической вольтамперометрической кривой пику окисления соответствует пик восстановления, разность между которыми составляет 60 мВ] и осложняются адсорбционными явлениями (рис. 1).

Способность тиокетонов, тиокарбонильная группа которых стабилизирована электронодонорными заместителями, участвовать в анодных процессах некоторые авторы связывают с ентиолизацией [9, 10], а при отсутствии такой возможности — с двойственной реакционной способностью [10] или склонностью к комплексообразованию с материалом электрода [11].



Анодный процесс пиррол-2-дитиокарбоксилатов обусловлен реакционной способностью дитиокарбоксилатной группы, на что указывают значения потенциалов окисления и целое число электронов в анодных и катодных процессах.

Значения $E_{1/2}$ (В) и i/C (мА/ммоль)
для соединений Iд, IIв—VIIIв, VIд—VIIIд

Соединение	Анодная волна		Катодные волны					
			I		II		III	
	$E_{1/2}$	i/C	$E_{1/2}$	i/C	$E_{1/2}$	i/C	$E_{1/2}$	i/C
IIв	+0,29	3,77	-1,65	3,86	-2,67	7,78		
IIIв	+0,33	3,25	-1,63	3,10	-2,66	6,25		
IVв	+0,28	2,98	-1,83	2,45	-2,66	7,12		
Vв	+0,29	3,30	-1,45	3,60	-2,34	9,88		
VIв*			-1,44	2,81	-2,24	4,00		
VIIв	+0,24	2,55	-1,38	3,00	-2,15	7,82	-2,81	2,88
VIIIв	+0,23	3,29	-1,99	3,40	-2,11	10,0	-2,62	4,85
Iд			-1,56	4,60	-2,65	4,60		
VIд			-1,53	2,47	-2,63	2,46		
VIIд			-1,44	3,72	-2,47	3,26		
VIIIд			-1,46	3,45	-2,54	12,00		

* В присутствии соединения VIв величина анодного тока больше фонового тока, на анодном разряде фона наблюдается максимум.

Наличие анодных процессов в случае пиррол-2-дитиокарбоксилатов указывает на значительный отрицательный заряд на атоме серы тиокарбонильной группы.

Об образовании меркаптидов свидетельствуют зависимость $E_{1/2}$ от концентрации деполяризатора, вид циклической вольтаперометрической кривой (рис. 1), область потенциалов, в которой наблюдаются анодные процессы для $C(=S)SR$ группы [11—15].

В случае производных пиррол-1-дитиокарбоксилатов (Iд, VIд—VIIIд) анодные процессы не наблюдаются.

Количество катодных волн, их положение, величина тока зависят от места положения группы $C(=S)SR$ и заместителя в кольце.

Первая катодная волна для всех соединений наблюдается в диапазоне -1,3...-1,6 В и отвечает обратимому переносу одного электрона, однако для соединения Iд на циклической вольтаперометрической кривой пик окисления значительно меньше пика восстановления, хотя разность их потенциалов превышает 60 мВ (рис. 2).

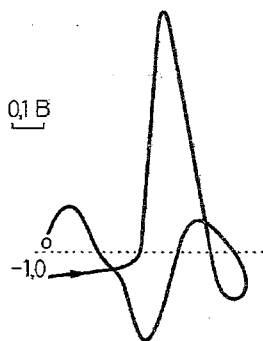


Рис. 2. Циклическая вольтаперограмма первой катодной волны этилового эфира пиррол-1-дитиокарбоновой кислоты (Iд) (скорость сканирования потенциала 1 В/с)

Для пиррол-1- и пиррол-2-дитиокарбоксилатов катодные процессы обусловлены восстановлением тиокарбонильной группы дитиокарбоксилатного фрагмента. В случае пиррол-1-дитиокарбоксилатов потенциал первой катодной волны в меньшей степени зависит от заместителя в пиррольном кольце и вторая катодная волна отвечает одноэлектронному восстановлению анион-радикала, если же R = нафтил (соединение VIIIд), ток второй волны отвечает трехэлектронному процессу.

Для пиррол-2-дитиокарбоксилатов IIв—VIIIв введение заместителей, увеличивающих сопряжение в молекуле, таких, как Ph, 4-C₆H₄, нафтил, приводит к смещению E_{1/2} в сторону менее отрицательных потенциалов, т. е. облегчает восстановление и увеличивает число электронов, участвующих в процессе (табл. 4, соединения VIIв, VIIIв).

Область потенциалов как анодных, так и катодных процессов, а также целочисленность электронов, участвующих в них, свидетельствуют о том, что в основном апротонном растворителе (ДМФА) соединения IIв—Xв, Id, Vд—VIIIд находятся в виде тиокарбонильного таутомера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры пирролов записаны на приборе Specord IR-75 в микрослое (соединения IIIв, IVв, IXв, Xв, Id) или в таблетках KBг (соединения VIв, VIIв, VIIIв, VIIIд, VIIIд). Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Tesla BS-567A (100 МГц), растворитель CDCl₃. Полярнографические измерения выполнены на полярографе LP-7 с ртутным капаящим электродом (*m* = 1,43 мг/с, *t* = 4,47с без поляризации электрода в смеси MeOH : H₂O, 1 : 1). Циклические вольтамперометрические кривые регистрировались осциллографическим полярографом ПО-5122, модель 0-3. Потенциалы полуволн отнесены к насыщенному каломельному электроду. Фоном служил 0,05...0,1 моль/л раствор Вu₄NCIO₄, полученный нейтрализацией хлорной кислоты тетрабутиламмоний гидроксидом Вu₄NOH, с последующей перекристаллизацией. Контролем за необходимой степенью чистоты является полярнографический метод. ДМФА очищали по методикам, описанным в работе [16]. Концентрация деполаризатора в растворе 0,2...1,5 ммоль/л.

Диэлектрические проницаемости (ϵ) бензольных растворов исследуемых пирролов измерены на приборе Эпсилон производства Ангарского ОКБА на частоте 1 МГц в платиновой ячейке постоянной емкости. Измерения выполнены при температуре 298 К, дипольные моменты вычислены по формуле Хигаси.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на Silufol UV-254 в системе гексан : эфир, 1 : 1.

Этиловый эфир пиррол-1-дитиокарбоновой кислоты (Id). Смесь 1,68 г (25 ммоль) пиррола Ia и 2,8 г (50 ммоль) КОН в 40 мл ДМСО перемешивают в течение 30 мин, добавляют 3,9 г (50 ммоль) сероуглерода, выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Затем добавляют 3,9 г (25 ммоль) йодистого этила и перемешивают 2 ч. Реакционную смесь разбавляют водой (80 мл) и экстрагируют эфиром. Остаток после удаления эфира пропускают через колонку, заполненную окисью алюминия, элюент гексан. Выделяют 0,3 г диэтилдисульфида и 2,6 г (63%) пиррола Id.

Аналогично из соответствующих пирролов, сероуглерода и йодистого этила получены эфиры пиррол-2-дитиокарбоновых кислот IIв—Vв, из пирролов, сероуглерода и йодистого пропила — пирролы IXв, Xв.

Взаимодействие 5-нафтилпиррола с сероуглеродом и йодистым этилом. Смесь 1,93 г (10 ммоль) 5-нафтилпиррола, 1,12 г (20 ммоль) КОН в 20 мл ДМСО перемешивают в течение 30 мин, добавляют 1,52 г (20 ммоль) сероуглерода, выдерживают 4 ч. Затем добавляют 1,56 г (10 ммоль) йодистого этила и перемешивают 2 ч. Реакционную смесь разбавляют водой (40 мл) и экстрагируют эфиром. Остаток после удаления эфира хроматографируют на окиси алюминия, элюент гексан. Выделяют 0,2 г диэтилдисульфида, 0,88 г (30%) этилового эфира 5-нафтилпиррол-1-дитиокарбоновой кислоты (VIIIд) и 1,08 г (36%) этилового эфира 5-нафтил-2-дитиокарбоновой кислоты (VIIIв).

Аналогично из соответствующих пирролов, сероуглерода и йодистого этила получают пирролы Vв и Vд, VIв и VIд, VIIв и VIIд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дрозд В. Н., Петров М. Л., Кузьмина Н. Я., Вязгин А. С. // Успехи химии. — 1988. — Т. 57. — С. 94.
2. Tomimaga Y., Matsuoka Y., Oniyama Y., Uchimura Y., Komiya H., Hirayama M., Kohra S., Hosomi A. // J. Heterocycl. Chem. — 1990. — Vol. 27. — P. 647.
3. Katritzky A. R., Marson Ch. V., Faid-Allah H. // Heterocycles. — 1987. — Vol. 26. — P. 1657.
4. Kato S., Ishida M. // Sulfur Reports. — 1988. — Vol. 8. — P. 155.
5. Трофимов Б. А., Собенина Л. Н., Михалева А. И., Сергеева М. П., Голованова Н. И., Половникова Р. И., Вавилова А. Н. // ХГС. — 1991. — № 9. — С. 1176.
6. Trofimov B. A., Sobenina L. N., Mikhaleva A. I., Sergeeva M. P., Polovnikova R. I. // Sulfur Leit. — 1992. — Vol. 15. — P. 219.
7. Kreutzberger A., Kalter P. // J. Phys. Chem. — 1961. — Vol. 65. — P. 624.
8. Трофимов Б. А., Модонов В. Б., Аксаментова Т. Н., Михалева А. И., Коростова С. Е., Васильев А. Н., Собенина Л. Н., Нестеренко Р. Н. // ЖОХ. — 1983. — Т. 53. — С. 1867.
9. Mayer R. Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry / Ed. A. Senning. — New York, 1992. — Vol. 3. — P. 305.
10. Glöcksmann R. L. // J. Electrochem. Soc. — 1963. — Vol. 110. — P. 353.
11. Lund H. // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1960. — Vol. 25. — P. 3313.
12. Bond A. M., Hendrichson A. R., Martin R. L. // J. Electrochim. Soc. — 1972. — Vol. 119. — P. 1325.
13. Scheithaner S., Mayer R. Topics in Sulfur Chemistry / Ed. A. Senning. — Stuttgart; Thieme, 1979. — Vol. 4. — 363 p.
14. Томилов А. Т., Черных И. Н. Электрохимия элементоорганических соединений (элементы IV, V, VI групп периодической системы). — М.: Наука, 1986. — 265 с.
15. Voss J., Thinnk K. // Tetrahedron. — 1977. — Vol. 33. — P. 259.
16. Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. И. М. Колотыркина. — М.: Мир, 1974. — 440 с.

Иркутский институт органической химии
СО АН России, Иркутск 664033

Поступило в редакцию 09.11.94