

Л. И. Маркова, Н. Г. Коробочкина, Т. Н. Сердюкова,  
В. Г. Харченко

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ  
5-ОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХРОМИЛИЯ И -ТИОХРОМИЛИЯ  
ИЗ ТРИКЕТОНОВ РЯДА 2-(3-ОКСОПРОПИЛ)-  
ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНА

Разработаны оптимальные условия синтеза солей 2.4-диарил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромиллия и -тиохромиллия на основе трикетонов ряда 2-(1,3-диарил-3-оксопропил)циклогексан-1,3-диона. Впервые наряду с 5-оксозамещенными солями получены соли 5-тиоксо-5,6,7,8-тетрагидроттиохромиллия. Необходимым условием образования последних при действии кислот и S-нуклеофилов является наличие электронодонорных групп в арильных заместителях названных трикетонов.

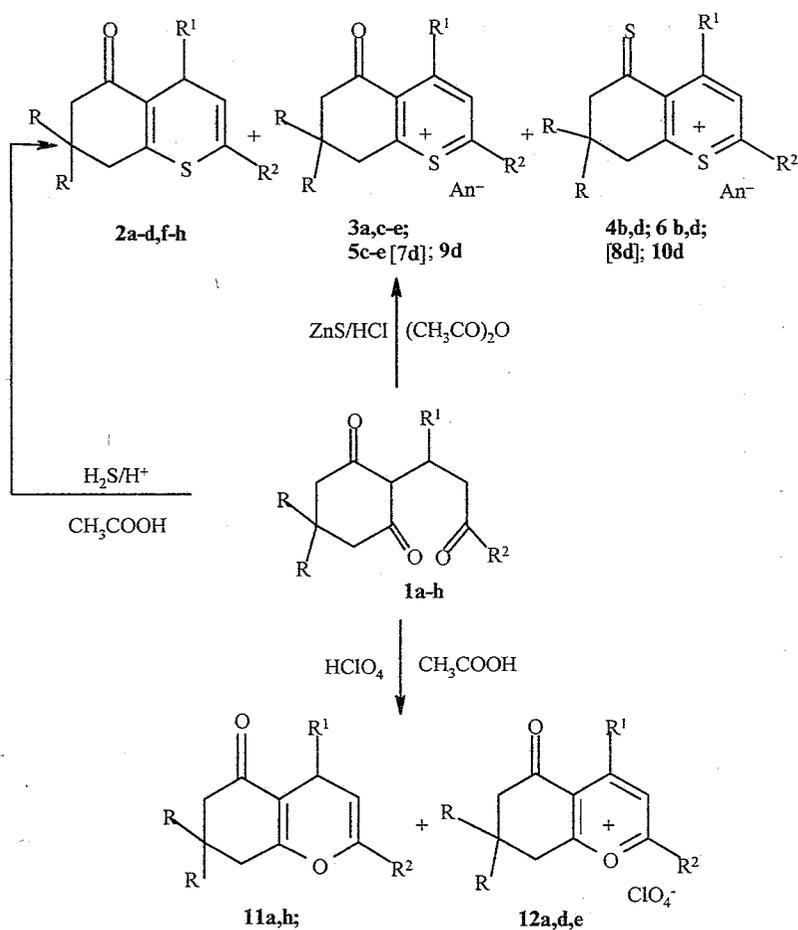
**Ключевые слова:** 2-(1,3-диарил-3-оксопропил)циклогексан-1,3-дионы, соли 5,6,7,8-тетрагидрохромиллия.

Трикетоны ряда 2-(3-оксопропил)циклогексан-1,3-диона, содержащие фенильные заместители, при действии сероводорода в присутствии протонных и апротонных кислот не превращаются в соли 5-оксотетрагидроттиохромиллия. Процесс ограничивается образованием 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохроменов, что было объяснено нами недостаточной гидридной подвижностью атома водорода в положении 4 этого гетероцикла [1, 2]. В этой связи представляло интерес выяснить влияние электронодонорных групп в арильных заместителях указанных трикетонов на их поведение в тех же условиях.

С этой целью было изучено отношение 2-(3-оксопропил)циклогексан-1,3-дионов **1a–f** к сероводороду в присутствии протонных кислот (хлорная, трифторуксусная), а также хлористого водорода и эфирата трехфтористого бора. Оказалось, что только трикетоны **1a–e**, содержащие метоксильные группы в фенильных заместителях, реагируя с сероводородом в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии хлорной кислоты либо эфирата трехфтористого бора, способны превращаться в соответствующие соли – перхлораты (**3a,c–e**) либо тетрафторобораты (**5c–e**) 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидроттиохромиллия. В случае трикетонов **1b,d** происходит не только гетероциклизация с образованием соли ттиохромиллия, но и замещение на атом серы кислорода карбонильной группы в катионе последней, в результате чего образуются перхлораты **4b,d** либо тетрафторобораты **6b,d** 5-тиоксо-5,6,7,8-тетрагидроттиохромиллия. Однако выходы солей **3–6** в описанных условиях составляют 8–31 %.

Учитывая, что уксусный ангидрид с кислотами дает активный акцептор гидрид-иона — катион ацилия, мы изучили реакцию трикетонов **1a–c,e** с сероводородом в смеси уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты

(1:4). В результате установлена возможность получения соответствующих солей **3a,c,e**, **4b**, **5c,e**, **6b** с препаративными выходами (33—88%) (таблица). При взаимодействии трикетонов **1a—d** с сероводородом в присутствии эфира трехфтористого бора либо хлорной кислоты наряду с соответствующими тетрафторборатами **5c—d**, **6b,d** и перхлоратами **3a,c,d**, **4b,d** из эфирных фильтратов после отделения солей методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент гексан : эфир) были выделены 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4H-тиохромены **2a—d** с выходами 22—36%.



**a,b,c,f,g** R = H; **d,e,h** R = CH<sub>3</sub>; **a** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4;  
**b,d** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **c,e** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4; **f** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>;  
**g,h** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **3,4** An<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; **5,6** An<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; **7,8** An<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>;  
**9,10** An<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> · ½ ZnCl<sub>2</sub>

Полученные результаты дают основание считать, что реакции трикетонов **1a—e** с сероводородом протекают через стадию образования 5-оксотетрагидро-4H-тиохроменов, которые превращаются в соответствующие соли тетрагидротиохромилия. Это подтверждается также превращением 5-оксотетрагидро-4H-тиохромена **2a** при действии на него 70% хлорной кислоты в среде  $\text{As}_2\text{O} - \text{AsOH}$  (1:4) в перхлорат 5-оксотетрагидротиохромилия **3a** с выходом 62%

## Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °C	ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$				Выход, %
		C	H	Cl	S		$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{катиона}}$	$\nu_{\text{аниона}}$	
2a	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$	<u>75.9</u>	<u>5.7</u>	—	<u>9.2</u>	107—108	1665	1620	—	—	36
		75.8	5.8	—	9.2			1640	—	—	
2b	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$	<u>75.8</u>	<u>5.8</u>	—	<u>9.2</u>	93—94	1660	1610	—	—	28
		75.8	5.8	—	9.2			1640	—	—	
2c	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$	<u>73.2</u>	<u>5.9</u>	—	<u>8.2</u>	103—105	1660	1610	—	—	22
		73.0	5.8	—	8.4			1635	—	—	
2d	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$	<u>76.5</u>	<u>6.7</u>	—	<u>8.5</u>	79—80	1675	1610	—	—	27
		76.6	6.4	—	8.5			1635	—	—	
2f	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}$	<u>75.3</u>	<u>6.6</u>	—	<u>12.1</u>	83—85	1675	1615	—	—	29*/34* <sup>3</sup>
		75.0	6.3	—	12.5			1645	—	—	
3a	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClO}_6\text{S}$	<u>59.4</u>	<u>4.3</u>	<u>8.3</u>	<u>7.6</u>	148—150	1710	—	1380, 1460,	1100	17*/63* <sup>2</sup>
		59.1	4.3	7.9	7.2			1560	—	—	
3d	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClO}_6\text{S}$	<u>60.8</u>	<u>4.9</u>	<u>7.2</u>	<u>7.1</u>	88—90	1710	—	1380, 1470,	1100	20*
		60.7	4.9	7.5	6.8			1560	—	—	
3e	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ClO}_7\text{S}$	<u>57.8</u>	<u>4.9</u>	<u>7.5</u>	<u>7.1</u>	116—119	1720	—	1380, 1460,	1100	8*/48* <sup>2</sup>
		57.9	4.4	7.4	6.7			1550	—	—	
3e	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClO}_7\text{S}$	<u>59.0</u>	<u>4.9</u>	<u>7.4</u>	<u>6.8</u>	120—123	1710	—	1380, 1470,	1100	14*/88* <sup>2</sup>
		59.6	5.0	7.0	6.4			1550	—	—	
4b	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClO}_5\text{S}_2$	<u>56.8</u>	<u>4.3</u>	<u>7.6</u>	<u>13.9</u>	138—140	—	—	1390, 1480,	1100	29*/68* <sup>2</sup>
		57.0	4.1	7.7	13.8			1550	—	—	
4d	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClO}_5\text{S}_2$	<u>58.7</u>	<u>4.8</u>	<u>7.0</u>	<u>13.4</u>	112—114	—	—	1375, 1460,	1100	15*
		58.7	4.7	7.2	13.1			1550	—	—	

5c	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>59.8</u> 59.5	<u>4.6</u> 4.6	—	<u>7.2</u> 6.9	130—133	1710	—	1380, 1470, 1550	1070	31*/57* <sup>2</sup>
5d	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	<u>62.2</u> 62.3	<u>5.2</u> 5.0	—	<u>7.1</u> 6.9	125—128	1710	—	1380, 1480, 1550	1070	29*
5e	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	<u>60.6</u> 61.0	<u>5.1</u> 5.1	—	<u>6.8</u> 6.5	98—100	1710	—	1380, 1470, 1550	1070	21*/62* <sup>2</sup>
6b	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> BF <sub>4</sub> OS <sub>2</sub>	<u>58.8</u> 58.7	<u>4.5</u> 4.3	—	<u>14.6</u> 14.2	136—138	—	—	1380, 1470, 1550	1070	14*/33* <sup>2</sup>
6d	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> BF <sub>4</sub> OS <sub>2</sub>	<u>60.2</u> 60.3	<u>4.5</u> 4.9	—	<u>13.3</u> 13.4	182—186	—	—	1380, 1470, 1550	1070	19*
9d	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> OS•1/2Zn	<u>60.1</u> 60.2	<u>4.9</u> 4,8	<u>14.5</u> 14,8	<u>6.8</u> 6.7	167—171	1710	—	1380, 1470, 1555	—	9
10d	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> •1/2Zn	<u>58.0</u> 58.2	<u>4.6</u> 4.7	<u>14.1</u> 14.3	<u>12.6</u> 13.0	230—234	—	—	1380, 1470, 1555	—	16
12a	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>7</sub>	<u>60.9</u> 61.3	<u>4.4</u> 4.5	<u>8.7</u> 8.2	—	203—205	1710	—	1380, 1470, 1570	1100	9*/37* <sup>2</sup>
12d	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>7</sub>	<u>63.0</u> 62.8	<u>5.3</u> 5.1	<u>7.7</u> 7.7	—	143—46	1710	—	1380, 1475, 1570	1100	8*/50* <sup>2</sup>
12e	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>8</sub>	<u>61.1</u> 61.4	<u>5.3</u> 5.2	<u>7.8</u> 7.3	—	177—180	1710	—	1380, 1475, 1560	1100	11*/35* <sup>2</sup>

\* Выход соли и соединения **2f** в среде ледяной уксусной кислоты.

\*<sup>2</sup> Выход соли в среде ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида (4 : 1).

\*<sup>3</sup> Выход 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромена **2f** в среде трифторуксусной кислоты.

Реакция трикетона **1d** с сероводородом в присутствии хлористого водорода в ледяной уксусной кислоте либо смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида протекает также с образованием 5-оксотетрагидро-4Н-тиохромена **2d** и хлоридов 5-оксо- (**7d**) и 5-тиоксотетрагидротиюхромилия (**8d**). Однако выделить последние обработкой реакционной смеси избытком абсолютного эфира либо гексана не удалось, в связи с чем они были идентифицированы превращением в соответствующие тетрафторобораты **5d** и **6d**.

При действии сероводорода на трикетон **1f**, содержащий фенильный и метильный заместители, в присутствии хлорной кислоты в среде ледяной уксусной кислоты либо трифторуксусной кислоты с выходом 29 и 34% образуется лишь соответствующий 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромен **2f**; солеобразование в этом случае не имеет места.

Несомненный интерес представляет реакция трикетонов **1d,g,h** с сероводородом в момент выделения, в которой в качестве источника сероводорода используется сульфид цинка в кислой среде. Взаимодействие 1,5-дикетонов с сульфидом цинка в кислой среде представляет собой достаточно простой путь синтеза шестичленных циклических сульфидов [3], однако поведение трикетонов типа **1** в приведенных выше условиях ранее изучено не было. Оказалось, что фенилзамещенные трикетоны **1g,h** при действии сероводорода в момент выделения превращаются лишь в соответствующие 5-оксотетрагидро-4Н-тиохромены **2g,h**, тогда как метоксифенилзамещенный трикетон **1d** в указанных условиях образует смесь 5-оксотетрагидро-4Н-тиохромена **2d** и хлороцинкатов тетрагидротиюхромилия **9d** и **10d**, которые были выделены с выходами 9 и 16% соответственно (таблица).

Результаты исследования реакций трикетонов **1a-h** с сероводородом свидетельствуют о том, что процесс солеобразования в изученных условиях возможен лишь в случае, когда исходные соединения содержат в положении 1 и (или) 3 боковой цепи фенильные заместители с электронодонорными метоксигруппами. При этом в реакции с сернистым реагентом могут участвовать как две, так и три карбонильные группы исходного трикетона. По-видимому, первоначально происходит образование катиона тиюхромилия, оиевый центр которого повышает активность карбонильной группы в положении 5 в нуклеофильных реакциях с сероводородом.

В отсутствие сероводорода трикетоны **1a,d,e** взаимодействуют с хлорной кислотой также с образованием солей — перхлоратов 5-оксотетрагидротиюхромилия **12a,d,e** и соответствующих 5-оксотетрагидро-4Н-хроменов **11a,d**. В отсутствие уксусного ангидрида образование солей **12a,d,e** происходит очень медленно и с невысокими выходами (8–11%); проведение той же реакции в смеси уксусный ангидрид—уксусная кислота, 1 : 4, увеличивает выход перхлоратов **12a,d,e** до 35–50%. Видимо, и в этом случае перхлорат ацилия способствует образованию катиона 5-оксотетрагидротиюхромилия.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК спектроскопии. Соединения **2g,h**, **11a,d** идентифицированы по температуре плавления смешанной пробы с образцами, полученными ранее [1]. ИК спектры соединений **2a-d,f**

хорошо согласуются с литературными данными [1] для сульфидов **2g,h**. К колебаниям сопряженной карбонильной группы следует отнести полосы поглощения в области 1660–1675 см<sup>-1</sup>, полосы валентных колебаний двойных связей тиопиранового цикла имеют более слабую интенсивность и находятся в области 1610–1620 и 1635–1645 см<sup>-1</sup> (таблица).

В ИК спектрах солей **3a–e**, **4b,d**, **5c–e**, **6b,d**, **9d**, **10d** можно выделить интенсивные полосы поглощения в области 1375–1390, 1460–1480, 1550–1560 см<sup>-1</sup>, которые отнесены к колебаниям катиона тетрагидрохромилия, причем полоса при 1460–1480 см<sup>-1</sup> расщепляется. Катиону тетрагидрохромилия в соединениях **12a,d,e** соответствуют интенсивные полосы поглощения при 1470–1485, 1590–1600 см<sup>-1</sup>. Широкая интенсивная полоса в области 1100 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах солей **3a–e**, **4b,d**, **12a,d,e** соответствует поглощению аниона ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, сильное поглощение при 1070 см<sup>-1</sup> в спектрах тетрафтороборатов **5c–e**, **6b,d** обусловлено наличием аниона BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Присутствие в спектрах соединений **3a–e**, **5c–e**, **9d** полосы поглощения при 1710–1720 см<sup>-1</sup> свидетельствует о сохранении карбонильной группы. Смещение полос поглощения  $\nu_{(C=O)}$  1660–1675 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах оксо-тетрагидро-4Н-тиохроменов **2a–d** в низкочастотную область по сравнению с  $\nu_{(C=O)}$  1710–1720 см<sup>-1</sup> в солях **3a–e**, **5c–e**, **9d** можно объяснить наличием у первых сопряжения  $\pi$ -связи со свободными электронными парами атома серы.

В ИК спектрах соединений **4b,d**, **6b,d**, **10d** отсутствует поглощение в области поглощения карбонильной группы (1650–1750 см<sup>-1</sup>).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле и перхлор-1,3-бутadiене. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан–эфир–хлороформ, 2 : 1 : 1; проявитель — пары иода.

Взаимодействие трикетонов (**1a–e**) с сероводородом и хлорной кислотой (или эфиром трехфтористого бора) в ледяной уксусной кислоте. Взвесь 0.01 моль исходного трикетона **1** в 50 мл ледяной уксусной кислоты насыщают в течение 2 ч сероводородом при 20 °С, добавляют 0.04 моль 70% хлорной кислоты либо 0.04 моль эфира трехфтористого бора. Насыщение сероводородом продолжают еще 5 ч и оставляют на 15–20 ч для полного превращения исходного трикетона (контроль ТСХ). Затем реакционную смесь выливают в 500 мл сухого эфира, образовавшийся осадок соли отделяют, промывают сухим эфиром, высушивают на воздухе и после переосаждения из хлороформа эфиром получают соответствующую соль 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-тиохромилия (**3a,c–e**, **4**, **5**, **6**). Эфирный фильтрат после отделения соли промывают водой, высушивают Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, эфир отгоняют. Из оставшегося масла методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент гексан) выделяют соответствующий 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромен **2**.

При взаимодействии трикетона **1b** с сероводородом в присутствии хлорной кислоты либо эфира трехфтористого бора в описанных условиях получены только перхлорат **4b** либо тетрафтороборат **6b** 5-тиоксо-5,6,7,8-тетрагидроттиохромилия. Трикетон **1d** в тех же условиях образует смеси перхлората **3d** либо тетрафторобората **5d** 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидроттиохромилия с перхлоратом **4d** либо тетрафтороборатом **6d** 5-тиоксо-5,6,7,8-тетрагидроттиохромилия. Перхлораты **3d** и **4d** либо тетрафторобораты **5d** и **6d** разделены двойным переосаждением из хлороформа сухим эфиром.

Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие трикетонов (**1a,c-e**) с сероводородом и хлорной кислотой (или эфиром трехфтористого бора) в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, 4:1, проводилось по приведенной выше методике. Выходы соответствующих солей **3a,c-e**, **4b**, **5c,e** и **6b** приведены в таблице.

**Взаимодействие 5,5-диметил-2-[1-(4-метоксифенил)-3-фенил-3-оксопропил]циклогексан-1,3-диола (1d) с сероводородом и хлористым водородом в ледяной уксусной кислоте.** Взвесь 10 г (0.026 моль) трикетона **1d** в 100 мл ледяной уксусной кислоты насыщают 2 ч сероводородом при 20 °С, затем 7 ч смесью сероводорода и хлористого водорода. Далее реакцию смесь выдерживают при комнатной температуре до полного превращения исходного трикетона, затем выливают в 800 мл абсолютного эфира. Образовавшийся осадок при попытке выделить его на воздухе превращается в темное масло, которое отделяют, промывают гексаном и обрабатывают в гексане трехкратным мольным избытком эфира трехфтористого бора. Полученный осадок смеси тетрафторборатов **5d** и **6d** отделяют, промывают сухим эфиром, высушивают. Разделяют дробным переосаждением из хлороформа гексаном. Выход солей **5d** и **6d** составил 16 и 1.2% соответственно. Эфирную фазу после отделения масла промывают водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , эфир отгоняют. Из маслообразного остатка методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент гексан) выделяют 4.6 г (46%) сульфида **2d**.

Аналогично проводят взаимодействие трикетона **1d** с сероводородом и хлористым водородом в ледяной уксусной кислоте и уксусном ангидриде в соотношении 4 : 1. Выходы тетрафторборатов **5d**, **6d** и сульфида **2d** 23, 29 и 21% соответственно.

**Взаимодействие 5,5-диметил-2-[1-(4-метоксифенил)-3-фенил-3-оксопропил]циклогексан-1,3-диола (1d) с сероводородом в момент выделения.** К смеси 60 мл эфира и 30 мл концентрированной соляной кислоты ( $d = 1.19$ ) при охлаждении добавляют 120 мл уксусного ангидрида. В полученный раствор вносят 10 г (26 ммоль) трикетона **1d** и 4.5 г (46 ммоль) сульфида цинка. Смесью выдерживают 48 ч до полного превращения исходного трикетона. Выделившийся осадок отделяют, промывают хлороформом, затем эфиром, высушивают. Получают 2.1 г (16%) хлороцинката 7,7-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-тиоксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидротиюхромилия **10d**. Фильтрат выливают в 600 мл сухого эфира; образовавшийся осадок отделяют, промывают сухим эфиром, высушивают, переосаждают из хлороформа эфиром, получают 1.2 г (9%) хлороцинката 7,7-диметил-4-(4-метоксифенил)-2-фенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидротиюхромилия **9d**. Эфирный фильтрат после отделения соли **9d** промывают водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , эфир упаривают. Из маслообразного остатка методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент гексан) выделяют 3.3 г (33%) 7,7-диметил-4-(4-метоксифенил)-5-оксо-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромена **2d**.

Взаимодействие трикетонов (**1g,h**) с сероводородом в момент выделения проводили по приведенной для трикетона **1** методике. Из 10 г (0.03 моль) трикетона **1g** получают 6.2 г (65%) 2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромена **2g**. Из 10 г (0.029 моль) трикетона **1h** получают 5.5 г (55%) 7,7-диметил-2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромена **2h**.

**2-Метил-5-оксо-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромен (2f).** А. Раствор 5 г (0.019 моль) трикетона **1f** в 30 мл безводной трифторуксусной кислоты насыщают 6 ч сероводородом при 20 °С и оставляют стоять 15–20 ч до полного превращения исходного трикетона. Затем реакцию смесь выливают в 200 мл эфира. Эфирный раствор промывают водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , эфир отгоняют. Выделившийся осадок тиохромена **2f** отделяют, промывают спиртом, высушивают и перекристаллизовывают из спирта. Получают 1.9 г (34%) оксотетрагидротиюхромена **2f**.

Б. Взвесь 5 г (0.019 моль) трикетона **1f** в 50 мл ледяной уксусной кислоты насыщают 1 ч сероводородом при 20 °С, добавляют по каплям 5.7 г (0.057 моль) хлорной кислоты ( $d = 1.67$ ), затем реакцию смесь насыщают сероводородом еще в течение 5 ч и оставляют стоять на 15–20 ч до полного превращения исходного трикетона. После обработки реакционной смеси методом, описанным в п. А, выделяют 1.6 г (29%) оксотетрагидротиюхромена **2f**.

**Перхлорат 2-(4-метоксифенил)-5-оксо-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидротиюхромилия (3a).** К суспензии 0.4 г (1 ммоль) 2-(4-метоксифенил)-5-оксо-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромена **2a** в смеси 4 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл уксусного ангидрида добавляют 0.34 г (3 ммоль) хлорной кислоты ( $d = 1.67$ ) и оставляют на 10–15 ч до полного превращения исходного оксотетрагидротиюхромена. Затем реакцию смесь выливают в

200 мл сухого эфира, выпавший осадок перхлората **3a** отделяют, промывают несколько раз сухим эфиром, высушивают и пересаждают из хлороформа сухим эфиром. Получают 0.31 г (62 %) перхлората **3a**.

**Перхлорат 2-(4-метоксифенил)-5-оксо-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохромилия (12a).**  
К суспензии 5 г (14 ммоль) 2-[1-фенил-3-(4-метоксифенил)-3-оксопропил]циклогексан-1,3-диона **1a** в 50 мл смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, 4 : 1, добавляют 2.6 мл (42 ммоль) 70% хлорной кислоты. Смесь перемешивают до полного превращения исходного трикетона **1a** (контроль ТСХ), затем выливают ее в 300 мл сухого эфира. Образовавшийся осадок перхлората **12a** отделяют, промывают сухим эфиром, высушивают, пересаждают из хлороформа сухим эфиром. Выход его 2.27 г (37%). Эфирный фильтрат промывают водой, высушивают  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , эфир упаривают. Из маслообразного остатка методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент гексан) выделяют 1.56 г (33%) 2-(4-метоксифенил)-5-оксо-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-4H-хромена **11a**.

Аналогично получены перхлораты **12d,e** и тетрагидрохромен **11d**.

**Взаимодействие трикетонов 1a,d,e с хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте** осуществлялось по методике, приведенной выше для реакции трикетона **1a** с хлорной кислотой в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Выходы перхлоратов **12a,d,e** 9, 8 и 11% соответственно.

*Работа выполнена по МНТП "Общая и техническая химия" МОПО РФ (проект № 01.0106.Ф).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Г. Харченко, Л. И. Маркова, К. М. Коршунова, *ЖОрХ*, **12**, 663 (1976).
2. В. Г. Харченко, Л. И. Маркова, Т. Д. Казаринова, Л. М. Юдович, *ХГС*, 915 (1985).
3. С. Н. Петраков, Б. И. Древо, В. Г. Харченко, Л. А. Фоменко, О. В. Федотова, *А. с. СССР 158342; Б. И.*, № 29, 34 (1990).

*Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского,  
Саратов 410026, Россия*

*Поступило в редакцию 27.01.99*

*Научно-исследовательский институт  
химии Саратовского государственного  
университета, Саратов 410026, Россия  
e-mail: postmaster@scniit.saratov.su*