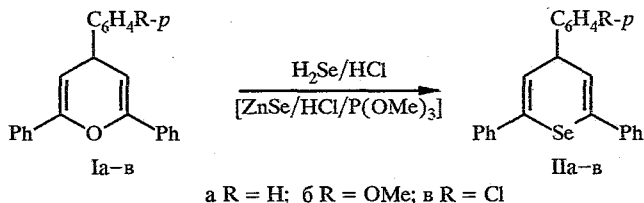


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РЕАКЦИЯ РЕЦИКЛИЗАЦИИ 4Н-ПИРАНОВ
В 4Н-СЕЛЕНОПИРАНЫ

4Н-Пираны при взаимодействии с сероводородом в условиях кислотного катализа способны превращаться в соответствующие 4Н-тиопираны [1].

Нами обнаружено, что 2,4,6-трифенил-4Н-пиран (Ia) при взаимодействии с селеноводородом в условиях кислотного катализа претерпевает превращение в 2,4,6-трифенил-4Н-селенопиран (IIa). Однако при использовании селеноводорода, генерируемого непосредственно в реакционной смеси из селенида цинка [2], процесс осложняется диспропорционированием пиранов. В связи с этим мы провели подобную реакцию в присутствии смеси эфиров, содержащей триметилфосфит [3], которую получают взаимодействием PCl_3 с метанолом. Присутствие соединений Р(III) в реакционной смеси пассивировало процесс диспропорционирования и позволило выделить 4Н-селенопираны IIa—в в индивидуальном состоянии с хорошими выходами.



В течение 1 ч насыщают селеноводородом в атмосфере аргона 50 мл 5 н. раствора HCl в абсолютном метаноле, затем добавляют по каплям раствор 0,01 моль пирана I в 5 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивают 5 ч, прекращают ток селеноводорода, добавляют 50 мл эфира, тщательно промывают водой, сушат, эфир упаривают. Из выделившегося масла на колонке с Al_2O_3 (30 × 500 мм, элюент гексан—эфир, 4 : 1) выделяют селенопиран IIa с выходом 42%, $T_{пл}$ 108...109 °C (лит. $T_{пл}$ 107,5...109 °C [4]).

Синтез селенопиранов в присутствии производных фосфористой кислоты (общая методика). К 50 мл CH_3OH при интенсивном перемешивании и охлаждении добавляют по каплям 15 мл PCl_3 . Затем добавляют 0,01 моль 4Н-пирана и 0,012 моль $ZnSe$. Реакционную смесь перемешивают 4 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из метанола. К реакционной смеси добавляют 50 мл эфира, раствор промывают водой, сушат сульфатом натрия и упаривают, перекристаллизовывают из метанола. Селенопиран IIa, $T_{пл}$ 107,5...109 °C, выход 63%.

2,6-Дифенил-4-(*n*-метоксифенил)-4Н-селенопиран (IIб). $T_{пл}$ 104...106 °C (лит. $T_{пл}$ 104...105 [4]). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,24...7,54 (12H, м, $\text{H}_{аром}$); 6,89 (2H, д, $J = 8,7$ Гц, $\text{H}_{аром}$); 6,18 (2H, д, $J = 4,4$ Гц, β -H); 4,26 (1H, т, $J = 4,4$ Гц, γ -H); 3,80 м. д. (3H, с, OMe). Выход 32%.

2,6-Дифенил-4-(*n*-хлорфенил)-4Н-селенопиран (IIв). $T_{пл}$ 98...99 °C. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 7,24...7,54 (14H, м, $\text{H}_{аром}$); 6,18 (2H, д, $J = 4,4$ Гц, β -H); 4,31 м. д. (1H, т, $J = 4,4$ Гц, γ -H). Найдено, %: C 68,04; H 4,51; Cl 8,51. $C_{23}H_{17}ClSe$. Вычислено, %: C 67,74; H 4,20; Cl 8,69.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко В. Г., Чалая С. Н. Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения. — Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1987. — 60 с.
2. Древо Б. И., Фоменко Л. А., Смушкин М. И., Жуков О. И., Древо Е. В., Харченко В. Г. // ХГС. — 1994. — № 4. — С. 569.
3. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона. — М.: Химия, 1984. — Т. 4. — С. 670.
4. А. с. 1167184 СССР / Харченко В. Г., Древо Б. И. // Б. И. — 1985. — № 26.

Б. И. Древо, М. А. Сучков, В. Г. Харченко

Саратовский государственный университет,
Саратов 410026, Россия

Поступило в редакцию 26.05.98

ХГС. — 1998. — №6 — С.842

ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПИРО[БИС(1,3-ДИТИОЛАН)]-1,2';3,2'-(5,5-ДИМЕТИЛ- ЦИКЛОГЕКСАНА) ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 3-МЕТОКСИ-5,5-ДИМЕТИЛ-2-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ТИОНА С 1,2-ЭТАНДИТИОЛОМ

Синтезированные нами 3-гетерозамещенные 2-циклогексен-1-тиона легко реагируют с нуклеофильными партнерами по связи C^3 — гетерозаместитель (AlkO, AlkS, Cl). Так, их аминолиз явился универсальным методом синтеза 3-амино-2-циклогексен-1-тионов [1], а гидротиолиз позволил получить дитиоаналог димедона [2].

В настоящей работе мы сообщаем о взаимодействии 3-метокси-5,5-диметил-2-циклогексен-1-тиона (I) с S,S-бинуклеофилом-1,2-этандитиолом. Оказалось, что в этом случае в молекуле тиокетона I затрагиваются два реакционных центра и образуется ранее не известный диспиро[бис(1,3-дитиолан)]-1,2';3,2'-(5,5-диметилциклогексан) (II). Первой стадией реакции должно быть замещение группы MeO, а уже затем присоединение реагента к связи C=S. В противном случае подвижность метоксигруппы была бы значительно ослаблена вследствие нарушения системы сопряжения.

Диспиро[бис(1,3-дитиолан)]-1,2';3,2'-(5,5-диметилциклогексан) (II). Раствор 1,0 г (0,006 моль) тиокетона I, 1,7 г (0,018 моль) 1,2-этандитиола и 0,05 г *n*-толуолсульфокислоты в 10 мл абсолютного метанола оставляют на 7 дней в атмосфере аргона без доступа света. Образовавшиеся бесцветные кристаллы соединения II отфильтровывают, промывают метанолом. Выход 1,2 г (70%). $T_{пл}$ 162...164 °C (из пропанола-1). Спектр ПМР ($CDCl_3$): 1,08 (6H, с, два Me);

