

В. Г. Ненайденко, А. В. Санин, А. В. Чураков,
Дж. А. К. Ховард, Е. С. Баленкова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИХ ЕНОНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОФЕНОЛА

Изучены реакции трифторметилсодержащих енонов с производными тиофенола. Реакция с 4-метилтиофенолом протекает с образованием либо кетосульфидов, либо производного пирана. Реакция трифторметилсодержащих енонов с 2-меркаптобензальдегидом приводит к 3-трифторацетилзамещенным 2Н-тиохроменам.

Фторсодержащие гетероциклические соединения являются предметом многочисленных исследований [1, 2] вследствие их высокой физиологической активности [3]. Трифторметилсодержащие еноны — удобные и перспективные исходные соединения для синтеза гетероциклов с группой CF_3 ; методы синтеза таких енонов интенсивно разрабатываются в последнее десятилетие [4, 5].

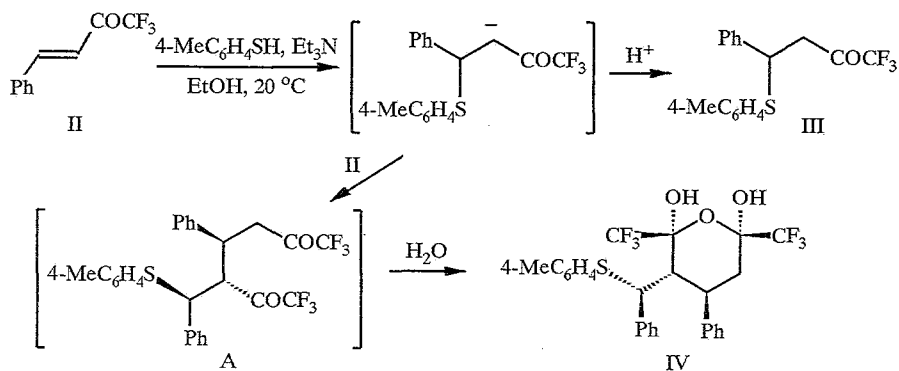
Присоединение тиолов к непредельным кетонам — стандартный метод синтеза кетосульфидов по реакции Михаэля. Продукты присоединения тиофенола и его производных к α,β -непредельным кетонам — S-арилзамещенные β -кетосульфиды — циклизуются под действием кислот ($HClO_4$, ПФК) с образованием тиохроманов или солей тиохромия [6] в зависимости от условий реакции и строения исходного кетона.

При изучении взаимодействия CF_3 -енонов с 4-метилтиофенолом I установлено, что β -трифторацетилстирол (II) реагирует с 4-метилтиофенолом при комнатной температуре в этаноле в присутствии каталитических количеств триэтиламина с образованием двух соединений. Одно из них представляет собой «обычный» продукт присоединения по Михаэлю — β -кетосульфид III, а второе — производное пирана IV, продукт реакции двух молекул енона II с одной молекулой 4-метилтиофенола и одной молекулой воды.

Соотношение продуктов реакции зависит от условий ее проведения. Так, изменение порядка добавления и соотношения реагентов позволяет добиться преимущественного образования одного из веществ. Например, добавление 4-метилтиофенола к раствору енона II при использовании 2,5-кратного избытка последнего позволяет увеличить выход пирана IV до 68%. В то же время при медленном (в течение 1 ч) добавлении кетона к небольшому (10%) избытку 4-метилтиофенола в результате реакции был выделен β -кетосульфид III с выходом 61%.

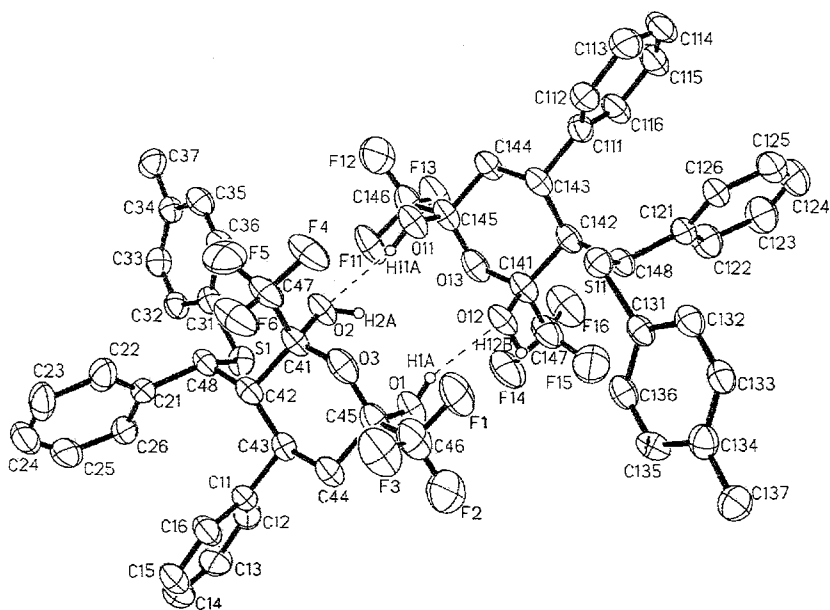
Мы предполагаем следующую схему образования пирана IV. В результате присоединения аниона 4-метилтиофенола к енону II образуется енолят-анион, протонирование которого приводит к β -кетосульфиду III. Взаимодействие этого енолят-аниона с еще одной молекулой енона и последующая циклизация интермедиата с присоединением молекулы воды (растворитель 96% этанол) приводят к образованию пирана IV. Последний оказывается устойчивым благодаря стабилизации полуацетальных фрагментов наличием трифторметильных групп.

Согласно данным спектров ЯМР 1H и ^{13}C , соединение IV образуется в виде одного диастереомера из 16 возможных (в молекуле присутствует 5 асимметрических центров). Его конфигурация была однозначно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок). Оказалось, что наиболее объемные заместители (Ph , CF_3 , (4-метилфенилтио)фенилметил)



занимают экваториальные положения [7, 8]. В то же время замечательным является тот факт, что оказывается фиксированной также относительная конфигурация атома углерода, не находящегося в цикле и имеющего фенильный и 4-метилтиофенильный заместители. Таким образом, имеет место эффективная асимметрическая 1,2-индукция. Рассмотрение молекулярных моделей позволяет сделать вывод о том, что такое расположение заместителей является, по-видимому, наиболее выгодным в интермедиате А и сохраняется в продукте реакции — пиране IV.

По данным РСА, в структуре соединения IV содержатся две кристаллографически независимые энантиомерные молекулы (см. рисунок) с весьма близкими геометрическими параметрами, однако конформационные различия приводят к их кристаллографической независимости. Эти молекулы связаны в димеры водородными связями между атомами $\text{H}_{(1A)}-\text{H}-\text{O}_{(12)}$ (2,062 Å) и $\text{H}_{(11A)}-\text{H}-\text{O}_{(2)}$ (2,021 Å) (табл. 1, 2).



Структура соединения IV

Избранные длины связей в соединении IV

Связь	d, Å	Связь	d, Å
S(1)—C(31)	1,766(9)	S(11)—C(131)	1,778(8)
S(1)—C(48)	1,845(7)	S(11)—C(148)	1,839(7)
O(1)—C(45)	1,394(10)	O(11)—C(145)	1,387(10)
O(2)—C(41)	1,412(8)	O(12)—C(141)	1,392(9)
O(3)—C(45)	1,420(13)	O(13)—C(141)	1,410(11)
O(3)—C(41)	1,421(10)	O(13)—C(145)	1,419(12)
F(1)—C(46)	1,339(12)	F(11)—C(146)	1,343(11)
F(2)—C(46)	1,32(2)	F(12)—C(146)	1,350(14)
F(3)—C(46)	1,33(2)	F(13)—C(146)	1,321(13)
F(4)—C(47)	1,323(9)	F(14)—C(147)	1,326(11)
F(5)—C(47)	1,329(14)	F(15)—C(147)	1,33(2)
F(6)—C(47)	1,344(12)	F(16)—C(147)	1,31(2)
C(41)—C(47)	1,52(2)	C(141)—C(147)	1,54(2)
C(41)—C(42)	1,549(9)	C(141)—C(142)	1,554(10)
C(42)—C(43)	1,550(11)	C(142)—C(143)	1,531(12)
C(42)—C(48)	1,556(11)	C(142)—C(148)	1,558(11)
C(43)—C(44)	1,530(11)	C(143)—C(144)	1,537(11)
C(44)—C(45)	1,530(11)	C(144)—C(145)	1,512(11)
C(45)—C(46)	1,504(14)	C(145)—C(146)	1,500(14)

Т а б л и ц а 2

Валентные углы в соединении IV

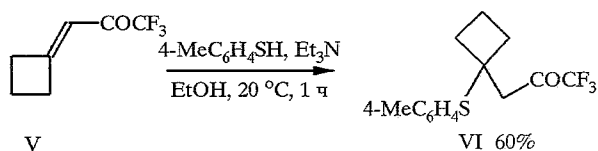
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(31)—S(1)—C(48)	101,8(4)	C(131)—S(11)—C(148)	102,4(3)
C(41)—O(3)—C(45)	119,3(6)	C(141)—O(13)—C(145)	119,8(6)
O(2)—C(41)—O(3)	109,2(6)	O(12)—C(141)—O(13)	109,2(7)
O(2)—C(41)—C(47)	105,6(7)	O(12)—C(141)—C(147)	106,9(8)
O(3)—C(41)—C(47)	100,2(7)	O(13)—C(141)—C(147)	100,5(8)
O(2)—C(41)—C(42)	113,4(6)	O(12)—C(141)—C(142)	112,9(6)
O(3)—C(41)—C(42)	113,5(6)	O(13)—C(141)—C(142)	112,6(7)
C(47)—C(41)—C(42)	113,9(7)	C(147)—C(141)—C(142)	113,8(7)
C(41)—C(42)—C(43)	109,8(6)	C(143)—C(142)—C(141)	111,8(6)
C(41)—C(42)—C(48)	110,9(6)	C(143)—C(142)—C(148)	114,2(6)
C(43)—C(42)—C(48)	115,2(6)	C(141)—C(142)—C(148)	112,0(6)
C(11)—C(43)—C(44)	108,5(6)	C(111)—C(143)—C(142)	114,0(6)
C(11)—C(43)—C(42)	114,3(6)	C(111)—C(143)—C(144)	109,5(6)
C(44)—C(43)—C(42)	111,0(6)	C(142)—C(143)—C(144)	109,7(6)
C(45)—C(44)—C(43)	110,5(7)	C(145)—C(144)—C(143)	110,8(7)
O(1)—C(45)—O(3)	113,4(7)	O(11)—C(145)—O(13)	113,3(7)
O(1)—C(45)—C(46)	110,2(9)	O(11)—C(145)—C(146)	110,4(8)
O(3)—C(45)—C(46)	103,1(9)	O(13)—C(145)—C(146)	102,9(8)
O(1)—C(45)—C(44)	107,1(7)	O(11)—C(145)—C(144)	108,0(7)
O(3)—C(45)—C(44)	111,5(7)	O(13)—C(145)—C(144)	110,8(7)
C(46)—C(45)—C(44)	111,6(8)	C(146)—C(145)—C(144)	111,5(8)
C(21)—C(48)—C(42)	113,7(6)	C(121)—C(148)—C(142)	113,7(6)
C(21)—C(48)—S(1)	114,5(5)	C(121)—C(148)—S(11)	114,8(5)
C(42)—C(48)—S(1)	109,8(5)	C(142)—C(148)—S(11)	109,2(5)

Кристаллографические данные, параметры съемки эксперимента
и уточнения структуры для соединения IV

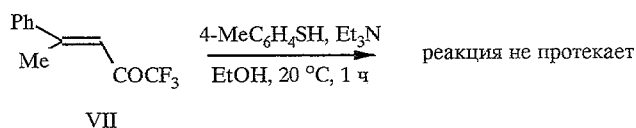
Брутто-формула	$C_{27}H_{24}F_6O_3S_1$
Молекулярная масса	542,52
Размер кристалла	$0,6 \times 0,4 \times 0,4$
Цвет, габитус	Бесцветные параллелепипеды
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	$Pn2_1a$
a (Å)	19,560(4)
b (Å)	26,039(5)
c (Å)	10,367(2)
V (Å ³)	5280(2)
Z	8
Вычисленная плотность (г/см ³)	1,365
$F(000)$	2240
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	1,714
Область сканирования (град.)	$3,39 < q < 74,95$
Тип сканирования	ω
Ширина сканирования	$1,47 + 0,15 \tan q$
Интервалы индексов отражений	$-1 < h < 24$ $-1 < k < 32$ $-1 < l < 12$
Собрано отражений	5458
Кол-во отражений с $I > 2\sigma(I)$	3402
Число переменных уточнения	675
R-факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0766, wR_2 = 0,1895$
R-факторы (все отражения)	$R_1 = 0,1057, wR_2 = 0,2224$
Весовая схема, w^{-1}	$s^2 (F_o^2) + (0,157IP)^2$, где $P = (F_o^2 + F_c^2)/3$
Добротность по F^2	1,038
Параметр Флака	0,32(8)
Коэффициент экстинкции	0,0030(4)
Остаточная электронная плотность, min/max ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	-0,331 / 0,909

С целью получения производного тиохромана мы изучили циклизацию β -кетосульфида III под действием хлорной и трифторметансульфоновой кислот. Оказалось, что в первом случае при комнатной температуре реакция не протекает, а при нагревании (100 °C), как и под действием трифторметансульфоновой кислоты при комнатной температуре, образуется трудноидентифицируемая смесь продуктов реакции. Это связано, по-видимому, с тем, что протонирование атома кислорода карбонильной группы с образованием карбокатиона — интермедиата в реакции циклизации — затруднено вследствие наличия электроноакцепторной группы CF_3 .

Енон V реагирует с 4-метилтиофенолом в присутствии каталитических количеств триэтиламина, приводя с хорошим выходом к β -кетосульфиду VI. Изменение порядка добавления реагентов или их соотношения приводит к образованию сложной смеси соединений. По-видимому, в основной среде вследствие конденсации соединения VI с исходным еноном частично происходит олигомеризация, а также самоконденсация кетона V, поэтому введение в реакцию избытка енона V не приводит к селективному образованию продукта двойного присоединения, аналогичного образованию пирана IV.



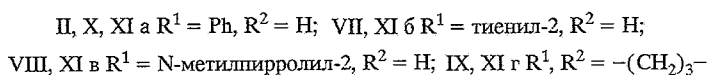
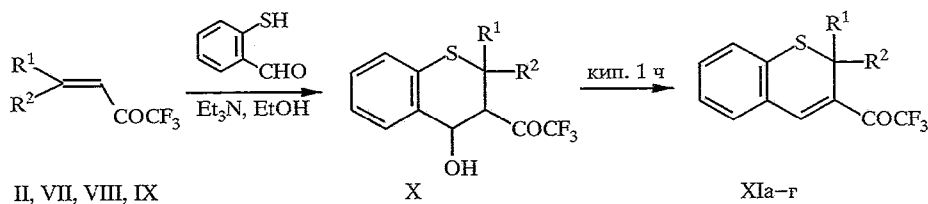
В отличие от енонов II и V трифторметилсодержащий енон VII не вступает в реакцию с 4-метилтиофенолом ни при комнатной температуре, ни при нагревании, а также при применении других основных катализаторов (таких, как EtONa) или в их отсутствие. Наличие метильной группы в положении 4 енона VII приводит, возможно, к тому, что вследствие стерических затруднений образование аддукта с 4-метилтиофенолом является термодинамически невыгодным.



Изучение взаимодействия ряда трифторметилсодержащих енонов с 2-меркаптобензальдегидом показало, что соединения, имеющие фрагмент HSC=CHO, являются весьма перспективными синтонами для синтеза серусодержащих гетероциклов, так как содержат в молекуле как нуклеофильный, так и электрофильный центры. Однако подобные реакции 2-меркаптобензальдегида с непредельными кетонами ранее не были изучены, вероятно, потому, что удобный способ получения этого соединения взаимодействием дилитиевого производного тиофенола с ДМФА был разработан совсем недавно [9].

Для получения трифторметилсодержащих тиопиранов была изучена реакция енонов с 3-трифторметил-3-меркаптоакролеином [10], протекающая как присоединение по Михаэлю с последующей кротоновой конденсацией.

Нами было найдено, что еноны II, VII, VIII и IX, содержащие группу CF₃, реагируют с 2-меркаптобензальдегидом при комнатной температуре в этаноле в присутствии основного катализатора — триэтиламина. В результате реакции образуется смесь двух соединений — тиохроманов X и продуктов их дегидратации — 2H-тиохроменов XI. Кипячение реакционной смеси в течение 1 ч приводит к образованию последних с хорошими выходами. Промежуточно образующийся тиохроман был выделен только в случае енона II.



Тиохроман X, согласно данным спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , образуется в виде диастереомера с экваториальным расположением всех заместителей. Кипячение его в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с азеотропной отгонкой воды или в спирте в присутствии триэтиламина практически с количественными выходами приводит к 2Н-тиохромену XIa.

Таким образом, взаимодействие трифторметилсодержащих енонов с производными тиофенола протекает как присоединение по Михаэлю. В случае 2-формилтиофенола реакция идет с последующей внутримолекулярной альдольной конденсацией с образованием тиохроманов, легко превращающихся в 2Н-тиохромены. В результате реакции β -трифторацетилстирола с 4-метилтиофенолом образуются β -кетосульфид III или пиран IV, причем образование последнего протекает стереоспецифично.

Т а б л и ц а 3

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %		$T_{\text{пл}}$, °C	Выход, %
		C	H		
X	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$	<u>60,19</u> 60,35	<u>3,79</u> 3,87	154...155 (разл.)	65
XIa	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{OS}$	<u>63,86</u> 63,74	<u>3,55</u> 3,46	45	86
XIб	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{OS}$	<u>59,13</u> 59,15	<u>3,85</u> 3,90	69...70	69
XIв	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NOS}$	<u>59,37</u> 59,44	<u>3,67</u> 3,74	111...112	64
XIг	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_3\text{OS}_2$	<u>55,39</u> 55,21	<u>2,82</u> 2,78	53...54	70

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах Varian VXR-400, Bruker AMX 400 (рабочая частота на ядрах ^{13}C 100 МГц) в CDCl_3 , CD_3COCD_3 и C_6D_6 , в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Спектры ИК получены на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ анализ проводили на пластинках Silufol UV-254, проявление в подкисленном растворе KMnO_4 и парами иода. Трифторметилсодержащие еноны были получены по литературным методикам [11—15].

Рентгеноструктурное исследование соединения IV проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре RIGAKU AFC6S при комнатной температуре ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$ (1,54184 Å), графитовый монохроматор).

Расшифровка структуры проведена прямыми статистическими методами [16]. Все неводородные атомы уточнены в полноатричном анизотропном МНК по F^2 [17]. Все атомы водорода были помещены в рассчитанные положения ($d_{\text{O-H}} = 0,82$ Å; $d_{\text{C-H}} = 0,93$ Å для ароматических H; $d_{\text{C-H}} = 0,97$ Å для всех остальных) и уточнены по схеме «наездника» с учетом вращения для метильных (AFIX 137) и гидроксильных (AFIX 147) групп. Исследованный кристалл соединения IV оказался рацемическим двойником и при уточнении (SHELXL-93) была использована инструкция TWIN.

β -Кетосульфиды. Раствор соответствующего енона (5,0 ммоль) в 10 мл этанола в течение 1 ч добавляют по каплям при перемешивании к раствору 4-метилтиофенола (0,68 г, 5,5 ммоль) и Et_3N (0,10 г, 1,0 ммоль) в 15 мл этанола. Полученный раствор оставляют на 1 ч при комнатной температуре, после чего упаривают в вакууме. Продукт реакции выделяют колоночной хроматографией на силикагеле (20 г), избыток 4-метилтиофенола элюируют гексаном, а продукт реакции — бензолом, R_f 0,30...0,35 (гексан— EtOAc , 9 : 1). Кетосульфид III кристаллизуют из гексана при охлаждении до -20 °C, кетосульфид V перегоняют в вакууме.

Спектры ИК, ЯМР (CDCl₃) ¹H и ¹³C тиохромана X и 2H-тиохроменов XIa—г

Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м. д.	Спектр ЯМР ¹³ C, δ , м. д.
X	1710 (CO); 3300...3500 (OH)	7,72...7,68 (1H, м, 5-H или 8-H); 7,45...7,12 м (8H, 5H Ph, 3H аром. тиохроман.); 5,57 (1H, д, ³ J = 8,0 Гц, 2-H); 5,15 (1H, д, д, ³ J = 8,0, ³ J = 10,0 Гц, 3-H); 4,94 (1H, д, ³ J = 11,2 Гц, OH); 4,08 (1H, т, ³ J = 10,6 Гц, 4-H)*	195,39 (к, CO, ² J _{C-F} = 35,4 Гц); 138,22; 137,75; 133,48 (C _(1a) , C _(4a) , C ₍₁₎ , Ph); 129,69 (3C); 129,54; 129,18 (2C); 128,69; 125,71; 125,49 (C ₍₅₎ ...C ₍₈₎ , 5C Ph); 115,43 (к, CF ₃ , ¹ J _{C-F} = 289 Гц); 73,42; 56,04; 47,57 (C ₍₂₎ ...C ₍₄₎)*
XIa	1700 (CO)	7,95 (1H, д, ⁴ J = 1,6 Гц, 4-H); 7,43...7,40 (1H, м, 5-H или 8-H); 7,28...7,16 (8H, м, 5H Ph, 3H аром. тиохроман.); 5,36 (1H, с, 2-H)	179,34 (к, CO, ² J _{C-F} = 34,3 Гц); 142,90 (C ₍₄₎), к, ⁴ J _{C-F} = 3,6 Гц); 140,95 (C ₍₁₎ , Ph); 133,84 (C _(1a)); 132,77 и 132,42 (C ₍₅₎ , C ₍₇₎); 129,56 (C ₍₃₎); 128,84 (2C Ph); 128,16 и 127,93 (C ₍₆₎ , C ₍₈₎); 126,88 (C _(4a)); 126,53 (2C Ph); 126,17 (C ₍₄₎ Ph); 116,84 (к, CF ₃ , ¹ J _{C-F} = 292 Гц); 38,96 (C ₍₂₎)
XIб	1710 (CO)	7,44 (1H, с, 4-H); 7,40...7,19 (4H, м, 5-H ÷ 8-H); 3,03...2,92 (2H, м, CH ₂ цикло- бут.); 2,35...2,13 (3H, м, CH ₂ циклобут.); 2,13...1,98 (1H, м, CH ₂ циклобут.)	180,04 (к, CO, ² J _{C-F} = 34,4 Гц); 140,50 (C ₍₄₎); 135,94 (C _(1a)); 132,00 (C _(4a)); 131,62 и 131,40 (C ₍₅₎ , C ₍₇₎); 130,16 (C ₍₃₎); 127,52; 125,91 (C ₍₆₎ , C ₍₈₎); 116,27 (к, CF ₃ , ¹ J _{C-F} = 291 Гц); 47,31 (C ₍₂₎); 34,96 (2CH ₂ циклобут.); 15,62 (CH ₂ циклобут.)
XIв	1700 (CO)	7,97 (1H, с, 4-H); 7,56...7,53 (1H, м, 5-H); 7,37...7,32 (1H, м, 7-H); 7,32...7,23 (2H, м, 6-H и 8-H); 6,64 (1H, д, ³ J = 3,0 Гц, 5-H пиррол); 5,89 (1H, т, ³ J = 3,0 Гц, 4-H пиррол); 5,75 (1H, д, ³ J = 3,0 Гц, 3-H пиррол) 5,44 (1H, с, 2-H); 3,80 (3H, с, CH ₃)	179,06 (к, CO, ² J _{C-F} = 34,3 Гц); 142,32 (C ₍₄₎); 132,81 (C _(1a)); 132,28; 132,09 (C ₍₅₎ , C ₍₇₎); 129,76 (C _(4a)); 128,54 (C ₍₆₎ или C ₍₈₎); 128,16 (C ₍₃₎); 126,09 (C ₍₈₎ или C ₍₆₎ и C ₍₂₎ пиррол); 124,25 (C ₍₅₎ пиррол); 116,68 (к, CF ₃ , ⁴ J _{C-F} = 290 Гц); 109,21; 106,80 (C ₍₃₎ , C ₍₄₎ пиррол); 33,83 (CH ₃); 31,36 (C ₍₂₎)
XIг	1700 (CO)	7,85 (1H, с, 4-H); 7,47 (1H, д, ³ J = 7,2 Гц, 5-H); 7,38...7,32 (2H, м, 6-H и 8-H); 7,27...7,22 (1H, м, 7-H); 7,05 (1H, д, ³ J = 5,2 Гц, 5-H тиофен); 6,85 (1H, д, ³ J = 3,6 Гц, 3-H тиофен); 6,79 (1H, д, д, ³ J = 5,2, ³ J = 36 Гц, 4-H тиофен); 5,61 (1H, с, 2-H)	178,92 (к, CO, ² J _{C-F} = 34,9 Гц); 143,87 (C ₍₂₎ тиофен); 142,07 (к, C ₍₄₎ , ⁴ J _{C-F} = 3,5 Гц); 133,43 (C _(1a)); 132,65; 132,35 (C ₍₅₎ , C ₍₇₎); 129,27 (C _(4a)); 128,15 (C ₍₅₎ тиофен); 127,35 (C ₍₃₎); 126,58; 126,26 (C ₍₆₎ ; C ₍₈₎); 125,17; 125,05 (C ₍₃₎ , C ₍₄₎ тиофен); 116,61 (к, CF ₃ , ¹ J _{C-F} = 290 Гц); 34,47 (C ₍₂₎)

* В ацетоне-D₆.

4-[(4-Метилфенил)тио]-4-фенил-1,1,1-трифтор-2-бутанон (III). Выход 1,0 г (61%), $T_{пл}$ 56...57 °С. ИК спектр: 1765 $см^{-1}$ (СО). Спектр ЯМР 1H (ацетон- D_6): 7,29 (2H, д, $^3J = 8,0$ Гц, 4- MeC_6H_4); 7,25...7,16 (5H, м, Ph); 7,04 (2H, д, $^3J = 8,0$ Гц, 4- MeC_6H_4); 4,72 (1H, д, д, $^3J = 7,8$, $^3J = 6,7$ Гц, 1-H); 3,55 (1H, д, д, $^2J = 18,8$, $^3J = 7,8$ Гц, 2-H); 3,47 (1H, д, д, $^2J = 18,8$, $^3J = 6,7$ Гц, 2-H); 2,21 м. д. (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- D_6): 189,35 (к, СО, $^2J_{C-F} = 36,1$ Гц); 141,08 и 139,01 ($C_{(1)}$ и $C_{(4)}$, 4- MeC_6H_4); 134,37 (2С, 4- MeC_6H_4); 130,54 (2С, 4- MeC_6H_4); 129,26 ($C_{(1)}$, Ph); 129,21 (2С, Ph); 128,52 (2С, Ph); 128,38 ($C_{(4)}$, Ph); 118,07 (к, CF_3 , $^1J_{C-F} = 286$ Гц); 47,78 ($C_{(1)}$); 43,17 ($C_{(2)}$); 21,06 м. д. (CH_3). Найдено, %: С 62,88; Н 4,56. $C_{17}H_{15}F_3OS$. Вычислено, %: С 62,95; Н 4,66.

4-[(4-Метилфенил)тио]-4,4-триметилен-1,1,1-трифтор-2-бутанон (VI). Выход 0,86 г (60%), $T_{кип}$ 99...101 °С (1 мм рт. ст.). ИК спектр: 1770 $см^{-1}$ (СО). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 7,37 (2H, д, $^3J = 8,0$ Гц, 4- MeC_6H_4); 7,17 (2H, д, $^3J = 8,0$ Гц, 4- MeC_6H_4); 3,09 (2H, с, 2-H); 2,39...2,18 (5H, м, $3CH_2$ циклобут.); 2,37 (3H, с, CH_3); 2,01...1,94 м. д. (1H, м, CH_2 циклобут.). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 188,54 (к, СО, $^2J_{C-F} = 34,5$ Гц); 139,03 ($C_{(1)}$ или $C_{(4)}$, 4- MeC_6H_4); 135,72 (2С, 4- MeC_6H_4); 129,73 (2С, 4- MeC_6H_4); 128,65 ($C_{(4)}$ или $C_{(1)}$, 4- MeC_6H_4); 115,06 (к, CF_3 , $^1J_{C-F} = 291$ Гц); 49,39 ($C_{(1)}$); 45,17 ($C_{(2)}$); 33,94 (2 CH_2 циклобут.); 21,04 (CH_3); 16,46 м. д. (CH_2 циклобут.). Найдено, %: С 58,17; Н 5,31. $C_{14}H_{15}F_3OS$. Вычислено, %: С 58,32; Н 5,24.

Тетрагидро-3-[(4-Метилфенил)тио] (фенил)метил-4-фенил-2,6-бис(трифторметил)-2Н-пиран-2,6-диол (IV). Раствор 4-метилтиофенола (0,62 г, 5,0 ммоль) в 10 мл этанола добавляют по каплям при перемешивании к раствору енона II (2,5 г, 12,5 ммоль) и Et_3N (0,10 г, 1,0 ммоль) в 15 мл этанола. Полученный раствор оставляют на 1 ч при комнатной температуре, после чего упаривают в вакууме. Продукт реакции выделяют методом колоночной хроматографии на силикагеле (20 г). Избыток енона II элюируют гексаном, а продукт реакции — бензолом (R_f 0,18, гексан— $EtOAc$, 9:1), после чего кристаллизуют из гексана. Выход 1,8 г (68%), $T_{пл}$ 156...157 °С (разл.). ИК спектр: 2800...3500 $см^{-1}$ (ОН). Спектр ЯМР 1H (бензол- D_6): 7,17 (2H, д, $^3J = 8,0$ Гц, 4- MeC_6H_4); 6,94...6,67 (8H, м, 2Ph); 6,55 (2H, д, $^3J = 8,0$ Гц, 4- MeC_6H_4); 6,48 (2H, д, $^3J = 7,0$ Гц, Ph); 5,18 (1H, с, -SCH); 4,27 (2H, уш. с, 2ОН); 3,88 (1H, т. д, $^3J = 12,2$, $^3J = 3,9$ Гц, 4-H); 3,17 (1H, д, $^3J = 11,9$ Гц, 3-H); 1,98 (1H, д, д, $^2J = 13,5$, $^3J = 3,9$ Гц, 5-He); 1,86 (1H, т, $^2J = ^3J = 12,9$ Гц, 5-Ha); 1,77 м. д. (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- D_6): 142,18; 141,20 ($C_{(1)}$ и $C_{(4)}$, 4- MeC_6H_4); 137,87 ($C_{(1)}$, Ph); 132,98 ($C_{(1)}$, Ph'); 131,58 (2С, 4- MeC_6H_4); 130,54 (2С, 4- MeC_6H_4); 129,54; 128,97; 128,55; 128,11 (4 × 2С, Ph); 127,82 ($C_{(4)}$, Ph); 126,65 ($C_{(4)}$, Ph'); 124,33 (к, CF_3 , $^1J_{C-F} = 287$ Гц); 123,33 (к, CF_3 , $^1J_{C-F} = 283$ Гц); 98,84 (к, $C_{(2)}$ или $C_{(6)}$, $^2J_{C-F} = 29,4$ Гц); 95,18 (к, $C_{(6)}$ или $C_{(2)}$, $^2J_{C-F} = 32,5$ Гц); 54,75 (-SCH-); 49,64 ($C_{(4)}$); 37,85 ($C_{(3)}$); 36,03 ($C_{(5)}$); 20,88 м. д. (CH_3). Найдено, %: С 59,57; Н 4,46. $C_{27}H_{24}F_6O_3S$. Вычислено, %: С 59,77; Н 4,46.

2Н-Тиохромены XI. К раствору 2-меркаптобензальдегида (0,69 г, 5,0 ммоль) в 25 мл этанола добавляют соответствующий енон (5,0 ммоль) и Et_3N (0,10 г, 1,0 ммоль), полученный раствор кипятят 1 ч, после чего упаривают в вакууме. К остатку добавляют гексан (10 мл) и смесь пропускают через короткую колонку с силикагелем (~10 г), продукт реакции дополнительно элюируют гексаном (30 мл). Растворитель упаривают в вакууме, 2Н-тиохромены XI кристаллизуют из гексана при охлаждении до -20 °С.

Для выделения промежуточно образующегося тиохромана X (в случае реакции с еноном II) реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 15 мин, после чего добавляют воду (15 мл). Выпавший осадок (соединение X) отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме (данные о синтезированных соединениях X и XI см. в табл. 3, 4).

Исследование выполнялось при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-32959а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соединения фтора. Синтез и применение / Под ред. Н. Исикава. — М.: Мир, 1990. — 405 с.
2. Ягупольский Л. М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. — Киев: Наукова думка, 1988. — 320 с.
3. Welch J. T. // *Tetrahedron*. — 1987. — Vol. 43. — P. 3123.
4. Begue J.-P., Bonnet-Delpon D. // *Tetrahedron*. — 1991. — Vol. 47. — P. 3207.
5. Nenajdenko V. G., Sanin A. V., Balenkova E. S. // *Molecules*. — 1997. — Vol. 2. — P. 186.
6. Houben-Weyl // *Methoden der organischen Chemie*. — Bd E7a. Heterene II. Teil 1. — Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, 1991. — S. 215.

7. Ненайденко В. Г., Санин А. В., Кузьмин В. С., Баленкова Е. С. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32. — С. 1579.
8. Sanin A. V., Nenaïdenko V. G., Kuz'min V. S., Balenkova E. S. // J. Org. Chem. — 1996. — Vol. 61. — P. 1986.
9. Toste F. D., Lough A. J., Still I. W. J. // Tetrah. Lett. — 1995. — Vol. 36. — P. 6619.
10. Hoffmann R., Greif D., Pulst M., Weissenfels M., Laurent A. // Z. Chem. — 1990. — Bd 30. — S. 247.
11. Ненайденко В. Г., Баленкова Е. С. // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28. — С. 600.
12. Nenaïdenko V. G., Gridnev I. D., Balenkova E. S. // Tetrahedron. — 1994. — Vol. 50. — P. 11023.
13. Gorbunova M. G., Gerus I. I., Kukhar V. P. // J. Fluor. Chem. — 1993. — Vol. 65. — P. 25.
14. Sanin A. V., Nenaïdenko V. G., Smolko K. I., Denisenko D. I., Balenkova E. S. // Synthesis. — 1998. — N 6. — P. 842.
15. Sheldrick G. M. // Acta crystallogr. A. — 1990. — Vol. A46. — P. 467.
16. Sheldrick G. M. SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures. — University of Göttingen, Germany, 1993.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: sanin@elorgl.chem.msu.su

Поступило в редакцию 02.03.98

Институт общей и неорганической химии им.
Н. С. Курнакова РАН, Москва 117907, Россия

Department of Chemistry, University of Durham,
South Road, Durham, Great Britain, DH1 3LE