

В. М. Полосин, А. А. Астахов, М. А. Ряшенцева, В. А. Тафеенко

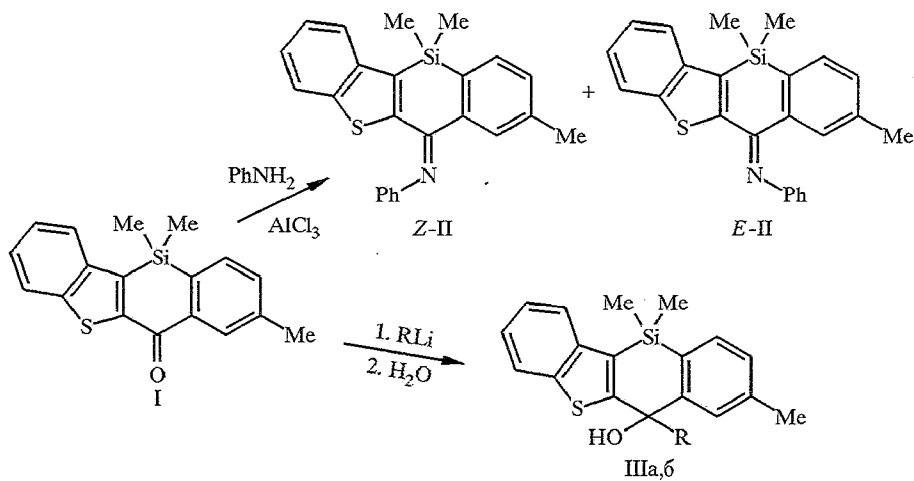
НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ

8,11,11-ТРИМЕТИЛ-11-СИЛАБЕНЗО[*b*]НАФТО[2,3-*d*]ТИОФЕН-6-ОНА С УЧАСТИЕМ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Изучены реакции по карбонильной группе 8,11,11-триметил-11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофен-6-она с С- и N-нуклеофилами. Методом спектроскопии ПМР показано, что конденсация с анилином приводит к образованию смеси Z- и E-изомеров соответствующего азометина. Взаимодействием с *n*-бутил- и фениллитием получены третичные спирты, молекулярное строение которых установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Каталитической дегидроциклоизомеризацией триорганосилизамещенных бензо[*b*]тиофенов были получены первые представители нового класса гетероциклических соединений — производных 11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофена [1, 2]. При их окислении действием $KMnO_4$ синтезирован 8,11,11-триметил-11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофен-6-он (I) — перспективное соединение для построения новых производных указанной системы, в частности путем его взаимодействия с С- и N-нуклеофилами.

В настоящем сообщении описаны реакции соединения I с анилином, бутил- и фениллитием. Учитывая, что молекула I имеет планарную структуру [3], для этих примеров в первом приближении можно было исключить влияние стерических факторов. Конденсацию с анилином проводили в присутствии эфирата BF_3 , $ZnCl_2$ и $AlCl_3$. При этом был получен 8,11,11-триметил-6-фенилимино-11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофен (II), максимальный выход которого (50%) был достигнут при использовании в качестве катализатора безводного $AlCl_3$. В случае безводного $ZnCl_2$ выходы соединения II не превышали 20%, а при использовании эфирата BF_3 удалось хроматографически зафиксировать образование лишь следов целевого продукта.



Строение азометина II подтверждают данные ПМР. Так, в его спектре имеются мультиплетные сигналы ароматических протонов в области 6,89...8,40 и шестипротонный синглет при 0,65 м. д. группы Si—(CH₃)₂. Для протонов группы 8-CH₃ наблюдаются два уширенных сигнала при 2,49 и 2,02 м. д., указывающие на то, что соединение II существует в виде смеси двух изомеров. Суммарная интегральная интенсивность этих сигналов соответствует трем протонам, а соотношение их интенсивностей составляет 63 : 37. Учитывая эффект магнитной анизотропии фенильного радикала в фенилиминном фрагменте, сильнополюсный сигнал можно отнести к E-изомеру, а слабополюсный — к Z-изомеру [4]. При повышении температуры наблюдается типичная картина динамического ЯМР для этих сигналов. При температуре 320 К происходит их слияние. С помощью метода, предложенного в работе [6], проведена оценка барьера изомеризации Z = E при T_c = 320 К для обмена между двумя формами с различными заселенностями:

$$G^{\#}_{320}(E) = 15,3 \text{ ккал/моль}; G^{\#}_{320}(Z) = 15,0 \text{ ккал/моль};$$

$$G^{\#}_{20}(E) - G^{\#}_{320}(Z) = 0,3 \text{ ккал/моль}.$$

Преобладание Z-изомера в азометине II можно объяснить действием электронных и пространственных факторов [6].

Нуклеофильное присоединение BuLi и PhLi по карбонильной группе соединения I происходит с достаточно высокими выходами (62 и 64% соответственно). Поскольку соединения IIIa,б удалось получить в виде хорошо образованных кристаллов и учитывая немногочисленность извест-

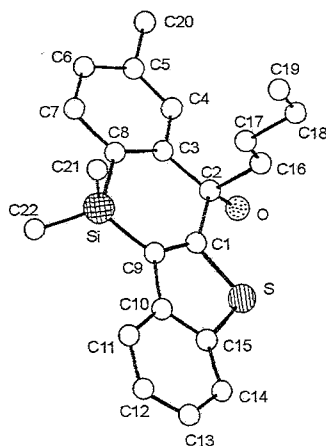


Рис. 1. Структура молекулы соединения IIIa

ных производных 11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофена, представлялось целесообразным изучить их методом РСА. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2 и в таблицах 1—4. Найденные геометрические параметры близки к стандартным значениям [7].

В масс-спектрах соединений IIIa,б диссоциативная ионизация характеризуется очень низкой интенсивностью элиминирования группы CH₃ от молекулярных ионов, а максимальными по интенсивности (100%) являются пики с *m/z* 309 [M—C₄H₉]⁺ для соединения IIIa и [M—C₆H₅]⁺ — для IIIб.

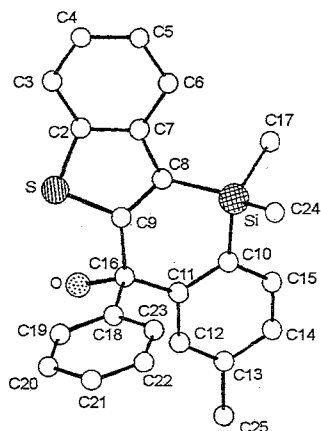


Рис. 2. Структура молекулы соединения IIIб

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) в молекулах соединений IIIа и IIIб

| Атом | x | y | z |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| IIIа | | | |
| S | 1505,7(5) | 395(9) | 4962,8(3) |
| Si | -728,5(5) | 1492(1) | 3686,2(4) |
| O | 639(1) | -1986(2) | 4579,5(9) |
| C(1) | 625(2) | 283(3) | 4399(1) |
| C(2) | 454(2) | -1034(3) | 4331(1) |
| C(3) | -424(2) | -1237(3) | 3766(1) |
| C(4) | -650(2) | -2507(3) | 3625(1) |
| C(5) | -1412(2) | -2834(4) | 3283(1) |
| C(6) | -1967(2) | -1862(4) | 3096(2) |
| C(7) | -1765(2) | 612(4) | 3226(1) |
| C(8) | -977(2) | -239(3) | 3561(1) |
| C(9) | 245(2) | 1433(3) | 4252(1) |
| C(10) | 693(2) | 2474(3) | 4592(1) |
| C(11) | 528(2) | 3796(4) | 4559(1) |
| C(12) | 1062(2) | 4636(4) | 4909(2) |
| C(13) | 1758(2) | 4192(4) | 5293(2) |
| C(14) | 1932(2) | 2903(4) | 5346(1) |
| C(15) | 1398(2) | 2052(3) | 4994(1) |
| C(16) | 1082(2) | -1334(3) | 3771(1) |
| C(17) | 1002(2) | -515(4) | 3240(1) |
| C(18) | 1632(2) | -807(4) | 2899(2) |
| C(19) | 1524(3) | 70(6) | 2383(2) |
| C(20) | -1622(3) | -4232(4) | 3131(2) |
| C(21) | -567(2) | 2282(4) | 3024(2) |
| C(22) | -1571(2) | 2354(4) | 3921(2) |
| IIIб | | | |
| S | 4388(8) | 4034(7) | 8640(6) |
| Si | 6435,4(3) | 7911,2(8) | 7634,3(7) |
| O | 1823(2) | 6301(2) | 8947(2) |
| C(2) | 6338(3) | 3644(3) | 8924(2) |
| C(3) | 7126(4) | 2344(3) | 9410(3) |
| C(4) | 8698(4) | 2242(3) | 9530(3) |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------|---------|----------|---------|
| C(5) | 9448(4) | 3410(4) | 9171(3) |
| C(6) | 8662(3) | 4696(3) | 8723(2) |
| C(7) | 7064(3) | 4847(3) | 8585(2) |
| C(8) | 6032(3) | 6082(3) | 8107(2) |
| C(9) | 4575(3) | 5791(2) | 8066(2) |
| C(10) | 4457(3) | 8910(3) | 7453(2) |
| C(11) | 3144(3) | 8287(3) | 7399(2) |
| C(12) | 1739(3) | 9139(3) | 7170(3) |
| C(13) | 1559(3) | 10568(3) | 7011(3) |
| C(14) | 2841(4) | 11180(3) | 7013(3) |
| C(15) | 4245(4) | 10363(3) | 7321(3) |
| C(16) | 3154(3) | 6712(3) | 7543(2) |
| C(17) | 7404(4) | 8462(3) | 8723(3) |
| C(18) | 2984(3) | 6358(3) | 6402(2) |
| C(19) | 2074(3) | 5372(3) | 6319(2) |
| C(20) | 1988(3) | 5018(3) | 5302(3) |
| C(21) | 2800(4) | 5617(3) | 4351(2) |
| C(22) | 3712(4) | 6590(3) | 4426(3) |
| C(23) | 3788(4) | 6964(3) | 5439(2) |
| C(24) | 7626(4) | 8180(4) | 6280(3) |
| C(25) | 24(4) | 11456(4) | 6712(3) |

Таблица 2

Валентные углы (град.) в молекуле соединения IIIa

| Угол | ω | Угол | ω |
|-----------------|----------|-------------------|----------|
| C(1)—S—C(15) | 91,4(1) | C(4)—C(5)—C(6) | 117,8(3) |
| C(8)—Si—C(9) | 102,1(1) | C(4)—C(5)—C(20) | 120,4(3) |
| C(8)—Si—C(21) | 111,0(2) | C(6)—C(5)—C(20) | 121,8(3) |
| C(8)—Si—C(22) | 111,1(2) | C(5)—C(6)—C(7) | 121,1(3) |
| C(9)—Si—C(21) | 111,3(2) | C(6)—C(7)—C(8) | 122,4(3) |
| C(9)—Si—C(22) | 112,6(2) | C(3)—C(8)—C(7) | 116,1(3) |
| C(21)—Si—C(22) | 108,7(2) | C(1)—C(9)—C(10) | 111,3(2) |
| C(2)—C(1)—C(9) | 131,0(2) | C(9)—C(10)—C(11) | 129,2(3) |
| O—C(2)—C(1) | 108,5(2) | C(9)—C(10)—C(15) | 113,0(3) |
| O—C(2)—C(3) | 109,9(2) | C(11)—C(10)—C(15) | 117,8(3) |
| O—C(2)—C(16) | 103,3(2) | C(10)—C(11)—C(12) | 119,7(3) |
| C(1)—C(2)—C(3) | 115,3(2) | C(11)—C(12)—C(13) | 121,0(4) |
| C(1)—C(2)—C(16) | 109,8(3) | C(12)—C(13)—C(14) | 121,0(3) |
| C(3)—C(2)—C(16) | 109,4(2) | C(13)—C(14)—C(15) | 118,4(3) |
| C(2)—C(3)—C(4) | 115,9(3) | C(10)—C(15)—C(14) | 122,1(3) |
| C(2)—C(3)—C(8) | 124,0(3) | C(2)—C(16)—C(17) | 115,2(3) |
| C(4)—C(3)—C(8) | 120,0(2) | C(16)—C(17)—C(18) | 114,4(3) |
| C(3)—C(4)—C(5) | 122,4(3) | C(17)—C(18)—C(19) | 111,3(4) |

Валентные углы (град.) в молекуле соединения IIIб

| Угол | ω | Угол | w |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(2)—S—C(9) | 91,3(1) | C(11)—C(12)—C(13) | 123,2(3) |
| C(8)—Si—C(10) | 102,1(1) | C(12)—C(13)—C(14) | 117,8(3) |
| C(8)—Si—C(17) | 111,9(1) | C(12)—C(13)—C(25) | 121,3(3) |
| C(8)—Si—C(24) | 111,9(1) | C(14)—C(13)—C(25) | 120,9(3) |
| C(10)—Si—C(17) | 110,2(1) | C(13)—C(14)—C(15) | 120,0(3) |
| C(10)—Si—C(24) | 111,2(1) | C(10)—C(15)—C(14) | 122,8(3) |
| C(17)—Si—C(24) | 109,4(2) | O—C(16)—C(9) | 107,6(2) |
| C(3)—C(2)—C(7) | 122,5(3) | O—C(16)—C(11) | 109,2(2) |
| C(2)—C(3)—C(4) | 118,0(3) | O—C(16)—C(18) | 105,8(2) |
| C(3)—C(4)—C(5) | 120,5(3) | C(9)—C(16)—C(11) | 115,2(2) |
| C(4)—C(5)—C(6) | 121,4(3) | C(9)—C(16)—C(18) | 108,0(2) |
| C(5)—C(6)—C(7) | 119,9(3) | C(11)—C(16)—C(18) | 110,5(2) |
| C(2)—C(7)—C(6) | 117,6(2) | C(16)—C(18)—C(19) | 121,0(2) |
| C(2)—C(7)—C(8) | 113,3(2) | C(16)—C(18)—C(23) | 121,0(3) |
| C(6)—C(7)—C(8) | 129,0(3) | C(19)—C(18)—C(23) | 118,0(3) |
| C(7)—C(8)—C(9) | 111,6(2) | C(18)—C(19)—C(20) | 120,4(3) |
| C(8)—C(9)—C(16) | 130,6(2) | C(19)—C(20)—C(21) | 121,3(3) |
| C(11)—C(10)—C(15) | 117,1(2) | C(20)—C(21)—C(22) | 118,7(3) |
| C(10)—C(11)—C(12) | 119,0(2) | C(21)—C(22)—C(23) | 120,4(3) |
| C(10)—C(11)—C(16) | 124,3(2) | C(18)—C(23)—C(22) | 121,2(3) |
| C(12)—C(11)—C(16) | 116,8(2) | | |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре IR-435 в таблетках KBr. Спектр ПМР получен на приборе Bruker WM-400 в CDCl₃, внутренний стандарт TMC. Масс-спектры снимали на приборе MS-25 RFA Kratos. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 с закрепленным слоем. Колоночную хроматографию осуществляли на колонке (2 × 40 см), заполненной силикагелем 100/160 μ . Синтез исходного соединения I описан в работах [1, 2].

Рентгеноструктурное исследование соединений IIIа,б. Параметры ячейки и интенсивность отражений кристаллов IIIа и IIIб измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре CAD-4 фирмы Ерпаг Nonius (λ MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование до $\theta_{\max} = 25^\circ$). Мотив найден с использованием прямых методов, реализованных в программе MULTAN, комплекса программ SDP. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в анизотропном полноматричном приближении. Атомы водорода локализованы из синтезов Фурье и уточнены в изотропном приближении.

Соединение IIIа. Кристаллы моноклинные. При 20 °C $a = 16,6681$, $b = 10,3918$, $c = 24,0908$ Å, $\beta = 103,82^\circ$, $V = 4052,1$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа P2₁/N. R-фактор 0,03934.

Соединение IIIб. Кристаллы относятся к триклинной сингонии. При 20 °C $a = 8,7782$, $b = 9,9158$, $c = 12,1617$ Å, $\alpha = 76,65^\circ$, $\beta = 84,83^\circ$, $\gamma = 80,82^\circ$, $V = 1015,2$ Å³, $Z = 2$, пространственная группа P-1, окончательный фактор 0,03836.

8,11,11-Триметил-6-фенилимино-11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофен (II). Смесь 0,31 г (1,0 ммоль) соединения I, 3,9 г (4 мл, 42 ммоль) анилина и 0,15 г (1,1 ммоль) AlCl₃ выдерживают 1 ч при 120...125 °C. После охлаждения реакционную массу обрабатывают водным аммиаком, экстрагируют хлороформом, экстракт высушивают MgSO₄ и упаривают. Остаток хроматографируют на колонке (элюент гексан—этилацетат, 4 : 1). Получают 0,2 г (50%) азометина II в виде желтых кристаллов. $T_{\text{пл}}$ 118...119 °C (из этанола); R_f 0,83 (гексан—этилацетат, 4 : 1). ИК спектр:

Длины связей (Å) в молекулах соединений ША и ШБ

| Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ |
|-------------|---------------|-------------|---------------|
| ША | | ШБ | |
| S—C(1) | 1,750(2) | S—C(2) | 1,741(3) |
| S—C(15) | 1,735(2) | S—C(9) | 1,749(2) |
| Si—C(8) | 1,855(4) | Si—C(8) | 1,855(3) |
| Si—C(9) | 1,854(3) | Si—C(10) | 1,861(3) |
| Si—C(21) | 1,870(4) | Si—C(17) | 1,860(4) |
| Si—C(22) | 1,864(4) | Si—C(24) | 1,858(3) |
| O—C(2) | 1,443(4) | O—C(16) | 1,440(3) |
| C(1)—C(2) | 1,510(4) | C(2)—C(3) | 1,388(4) |
| C(1)—C(9) | 1,359(4) | C(2)—C(7) | 1,402(4) |
| C(2)—C(3) | 1,531(4) | C(3)—C(4) | 1,385(5) |
| C(2)—C(16) | 1,544(5) | C(4)—C(5) | 1,386(5) |
| C(3)—C(4) | 1,392(5) | C(5)—C(6) | 1,366(4) |
| C(3)—C(8) | 1,397(4) | C(6)—C(7) | 1,408(4) |
| C(4)—C(5) | 1,380(4) | C(7)—C(8) | 1,439(3) |
| C(5)—C(6) | 1,372(5) | C(8)—C(9) | 1,363(4) |
| C(5)—C(20) | 1,519(6) | C(9)—C(16) | 1,518(3) |
| C(6)—C(7) | 1,360(6) | C(10)—C(11) | 1,406(4) |
| C(7)—C(8) | 1,421(4) | C(10)—C(15) | 1,396(4) |
| C(9)—C(10) | 1,452(4) | C(11)—C(12) | 1,390(3) |
| C(10)—C(11) | 1,400(5) | C(11)—C(16) | 1,529(4) |
| C(10)—C(15) | 1,403(4) | C(12)—C(13) | 1,370(4) |
| C(11)—C(12) | 1,382(5) | C(13)—C(14) | 1,388(5) |
| C(12)—C(13) | 1,378(5) | C(13)—C(25) | 1,511(4) |
| C(13)—C(14) | 1,370(5) | C(14)—C(15) | 1,372(4) |
| C(14)—C(15) | 1,390(4) | C(16)—C(18) | 1,533(4) |
| C(16)—C(17) | 1,515(5) | C(18)—C(19) | 1,384(4) |
| C(17)—C(18) | 1,511(6) | C(18)—C(23) | 1,376(4) |
| C(18)—C(19) | 1,518(6) | C(19)—C(20) | 1,373(5) |
| | | C(20)—C(21) | 1,366(4) |
| | | C(21)—C(22) | 1,371(5) |
| | | C(22)—C(23) | 1,376(5) |

820, 1250 (Si(CH₃)₂), 1610 см⁻¹ (C=N). Спектр ПМР: 0,65 (6H, с, SiCH₃); 2,02 и 2,49 (3H, два уш. с, 63 : 37, CCH₃); 6,89...8,40 м. д. (12H, м, Наром). Масс-спектр ($I_{\text{отн.}}$, %): 383 M⁺ (100), 368 [M—CH₃]⁺ (28). Найдено, %: C 75,22; H 5,81; N 3,61; S 8,99. C₂₄H₂₁NSSi. Вычислено, %: C 75,19; H 5,48; N 3,65; S 8,95.

Аналогично из 0,16 г (0,05 ммоль) соединения I, 2 г (21 ммоль) свежеперегнанного анилина в присутствии 0,08 г (0,06 ммоль) очищенного возгонкой ZnCl₂ получают 0,08 г (20%) соединения II.

6-Бутил-8,11,11-триметил-11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофен-6-ол (ША). К раствору 1,0 г (3 ммоль) соединения I в 50 мл абсолютного эфира в токе аргона при -20 °С добавляют 0,2 г (3 ммоль) бутиллития в гексане. Реакционную массу перемешивают 20 мин при -20 °С, затем 2 ч при 20 °С и гидролизуют 100 мл насыщенного раствора NH₄Cl. Органический слой высушивают MgSO₄ и упаривают. Остаток (1,2 г) хроматографируют на колонке, элюент гексан—этилацетат, 5 : 1. Получают 0,74 г (62%) бесцветных кристаллов соединения ША. $T_{\text{пл}}$ 125...126 °С (из гектана). R_f 0,49 (гексан—этилацетат, 5 : 1). ИК спектр: 820, 1250 (Si(CH₃)₂), 3500 см⁻¹ (OH). Масс-спектр ($I_{\text{отн.}}$, %): 366 M⁺ (38), 309 [M—C₄H₉]⁺ (100), 351 [M—CH₃]⁺ (11), 348 [M—H₂O]⁺ (28). Найдено, %: C 72,21; H 7,20; S 8,61. C₂₂H₂₆OSSi. Вычислено, %: C 72,13; H 7,10; S 8,74.

8,11,11-Триметил-6-фенил-11-силабензо[*b*]нафто[2,3-*d*]тиофен-6-ол (ШБ). К фениллитию, полученному из 0,3 г (42 ммоль) лития и 3,2 г (21 ммоль) бромбензола в 50 мл абсолютного эфира, при 0 °С в токе сухого аргона добавляют раствор 0,5 г (1,6 ммоль) соединения I в 50 мл эфира. Реакционную массу кипятят 2 ч с обратным холодильником и после охлаждения гидролизуют 50 мл насыщенного водного раствора NH₄Cl. Органический слой высушивают MgSO₄, остаток после упаривания кристаллизуют из гептана. Получают 0,4 г (64%) бесцветных кристаллов соединения ШБ. *T*_{пл} 203...204 °С; *R*_f 0,5 (гексан—этилацетат, 5 : 1). ИК спектр: 820, 1255 [Si(CH₃)₂], 3500 см⁻¹ (ОН). Масс-спектр (*I*_{отн}, %): 386 M⁺ (79), 371 [M-CH₃]⁺ (10), 368 [M-18]⁺ (42), 309 [M-C₆H₅]⁺ (100). Найдено, %: С 74,55; Н 5,72; S 8,31. C₂₄H₂₂OSSi. Вычислено, %: С 74,61; Н 5,69; S 8,29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polosin V. M., Astakhov A. A., Ivashchenko A. V., Ryashentseva M. A., Belanova E. P., Minachev Kh. M. // Sulfur Lett. — 1988. — N 8(3). — P. 163.
2. Полосин В. М., Астахов А. А., Иващенко А. В., Ряшенцева М. А., Беланова Е. П., Шапков А. С., Миначев Х. М. // ХГС. — 1989. — № 3. — С. 419.
3. Полосин В. М., Астахов А. А., Тафеенко В. А., Иващенко А. В. // Металлоорганическая химия. — 1990. — № 3. — С. 650.
4. Сергеев Н. М. // Спектроскопия ЯМР. — М.: Из-во МГУ, 1981. — С. 279.
5. Shanan-Atidi H., Bar-Eli K. H. // J. Phys. Chem. — 1970. — Vol. 74. — P. 961.
6. Потанов В. М. // Стереохимия. — М.: Химия, 1988. — С. 336.
7. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1.

Государственный научно-исследовательский
институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ,
Москва 107076, Россия

Поступило в редакцию 03.04.98

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913, Россия

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия