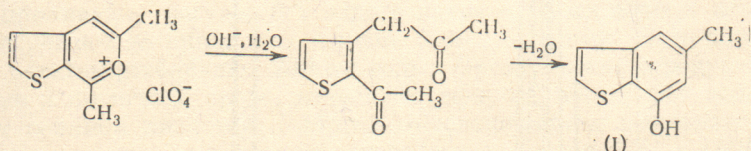


В. И. ДУЛЕНКО, С. Н. БАРАНОВ, Г. Н. ДОРОФЕЕНКО,
И. Г. КАТЦ, Л. В. ДУЛЕНКО

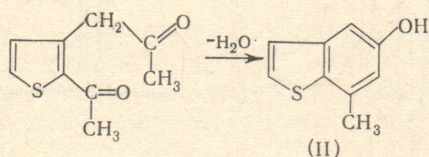
**ПРЕВРАЩЕНИЕ СОЛЕЙ ТИЕНОПИРИЛИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ —
НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ТИОНАФТЕНОВОЙ СИСТЕМЫ**

(Представлено академиком М. И. Кабачником 19 VI 1970)

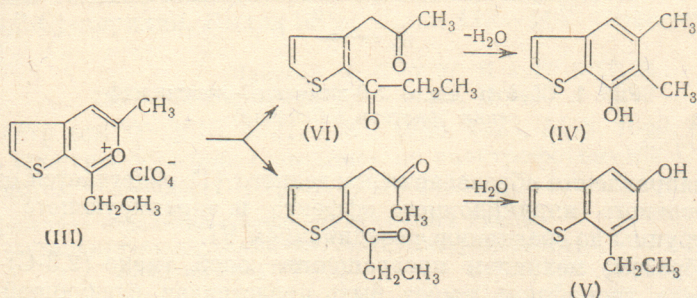
Соли пирилия все более привлекают внимание исследователей своей способностью превращаться в разнообразные соединения ароматического и гетероциклического ряда (1). Нами изучено превращение впервые полученных тиенопирилиевых солей (2, 3) в щелочной среде. При нагревании перхлората 5,7-диметилтиено-(2,3-С)-пирилия в 10% растворе едкого натра в водном спирте получен 5-метил-7-окситионафтен (I) с выходом 40%:



При этом в связи с возможностью образования изомерного продукта (II) или их смеси, необходимо было доказать структуру полученного соединения



Эта задача была решена путем синтеза и изучения спектра я.м.р. окситионафтена, полученного из 5-метил-7-этилтиено-(2,3-С)-пирилия (III).



Спектр я.м.р. (частота 40 Мгц, прибор ЯМР-5535, температура комнатная) показывает два отдельных примерно равных по амплитуде сигнала, находящихся в области больших полей, одиночный сигнал ОН-группы и сложное спектральное образование от ароматической части молекулы (рис. 1), т. е. спектр соответствует структуре IV, а не V. В противном случае сигнал этильной группы представлялся бы расщепленным под дей-

ствием спин-спинового взаимодействия на триплет (группа CH_3) и квадруплет (группа CH_2). Следовательно, спектр я.м.р. однозначно показывает структуру IV, а не V. Соответственно и в первом случае нами был получен 5-метил-7-окситионафтен (I). Необходимо отметить, что протекание

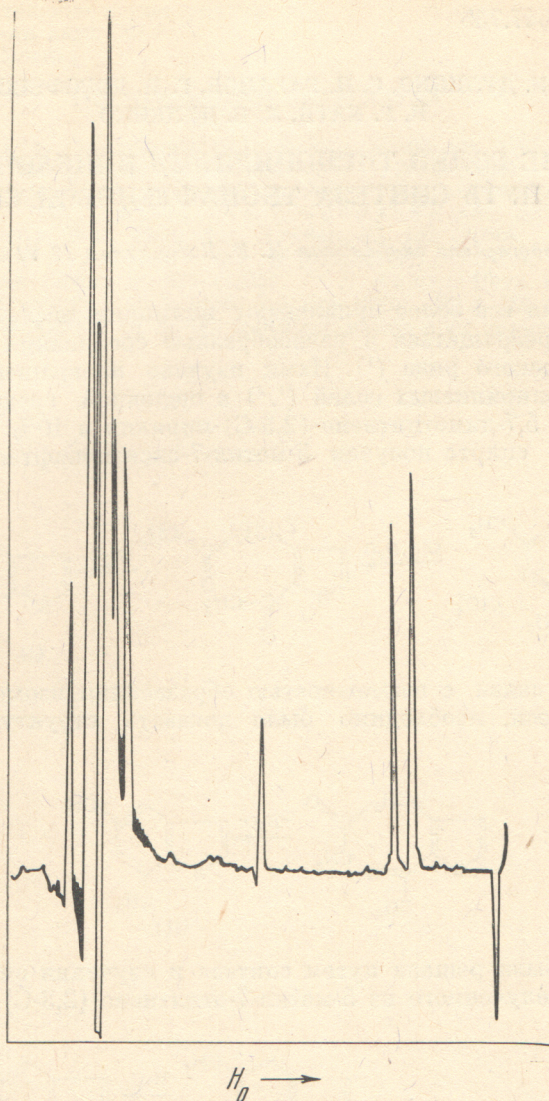
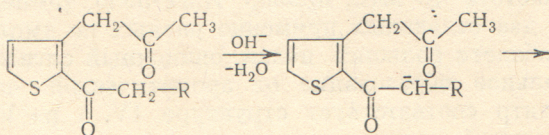
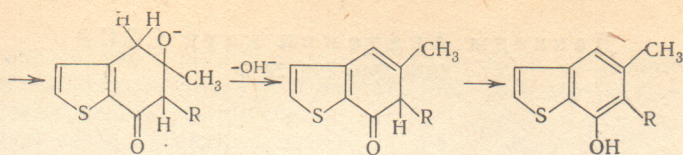


Рис. 1. Спектр я.м.р. 5,6-диметил-7-окситионафтена (раствор в бензоле)

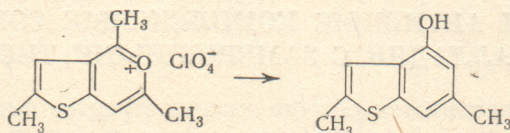
реакции в направлении образования последнего (I) облегчается отсутствием положительного индукционного эффекта и экранирующего действия метильной группы по сравнению с соединением VI.

Таким образом, механизм превращения солей тиено-(2,3-С)-пирилия в фенолы ряда тионафтена может быть представлен следующей схемой:





Аналогично соли тиено-(3,2-С)-пиридия образуют 4-оксипроизводные тионафта. Например, из перхлората 2, 4, 6-триметилтиено-(3,2-С)-пиридия получен 2,6-диметил-4-окситионафтен с выходом 38%



И.-к. спектры 4- и 7-оксипроизводных тионафта подтверждают наличие фенольного гидролиза ($3615, 3610 \text{ см}^{-1}$) и соответствуют корреляциям, установленным Деркошем и Шпехтом в области колебаний $\gamma\text{СН}$ для бензотиофенов (⁴).

Экспериментальная часть

5-Метил-7-окситионафтен. Смешивают 5,3 г (0,02 моля) перхлората 5,7-диметилтиено-(2,3-С)-пиридия с 30 мл этилового спирта; затем приливают раствор 5 г едкого натра в 10 мл воды и полученную смесь нагревают до кипения в течение 6 час. Большую часть спирта отгоняют, а остаток разбавляют 200 мл воды. Органические продукты, нерастворимые в щелочной среде, извлекают эфиром, после чего водный подкисляют соляной кислотой. 5-Метил-7-окситионафтен выделяется в виде масла, которое при охлаждении затвердевает. Выход 1,22 г (40%). Чистый продукт получают после хроматографирования эфирного раствора на колонке с окисью алюминия. Т. пл. 68° (бесцветные иглы из гексана)

Найдено %: С 66,16; Н 5,11; S 19,68
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{OS}$. Вычислено %: С 65,90; Н 4,92; S 19,50

Мол. вес найден 161, вычислен 164. И.-к. спектр (см^{-1}): 3610, 1620, 1570, 1450, 1350, 1312, 1280, 1090, 1048, 842, 795.

5,6-Диметил-7-окситионафтен получают аналогично из перхлората 5-метил-7-этилтиено-(2,3-С)-пиридия. Выход 35%. Т. пл. $99-100^\circ$ (из гексана)

Найдено %: С 67,20; Н 5,51; S 18,07
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}$. Вычислено %: С 67,38; Н 5,66; S 18,00

И.-к. спектр: 3610 см^{-1} .

2,6-Диметил-4-окситионафтен получают из перхлората 2,4,6-триметилтиено-(3,2-С)-пиридия. Выход 38%. Т. пл. $113-114^\circ$ (бесцветные иглы из гексана)

Найдено %: С 67,27; Н 5,87; S 17,78
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}$. Вычислено %: С 67,38; Н 5,66; S 18,00

И.-к. спектр (см^{-1}): 3615, 1621, 1583, 1540, 1423, 1148, 1040, 862, 835, 817.

И.-к. спектры образцов снимались на спектрофотометре UR-20 в четыреххлористом углероде (ОН-группа) и в таблетках КВг.

Донецкое отделение физико-органической химии
 Института физической химии им. Л. В. Писаржевского
 Академии наук УССР

Поступило
 19 VI 1970

Ростовский-на-Дону государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Dimroth, *Anges. Chem.*, **72**, 331 (1960). ² Л. В. Дуленко, Г. Н. Дорофеевко, В. И. Дуленко, Авт. свид. № 181129; Бюлл. изобр., № 9, 29 (1966).
³ С. В. Кривун, В. И. Дуленко, Л. В. Дуленко, Г. Н. Дорофеевко, ДАН, **166**, 359 (1966). ⁴ J. Derkosch, J. Specht, *Mikrochim. acta*, 614 (1964).