

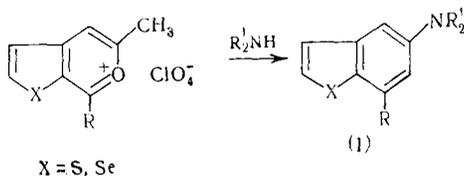
В. И. ДУЛЕНКО, Н. Н. АЛЕКСЕЕВ

**СИНТЕЗ 5-ДИАЛКИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫХ ТИОНАФТЕНА
И БЕНЗОСЕЛЕНОФЕНА**

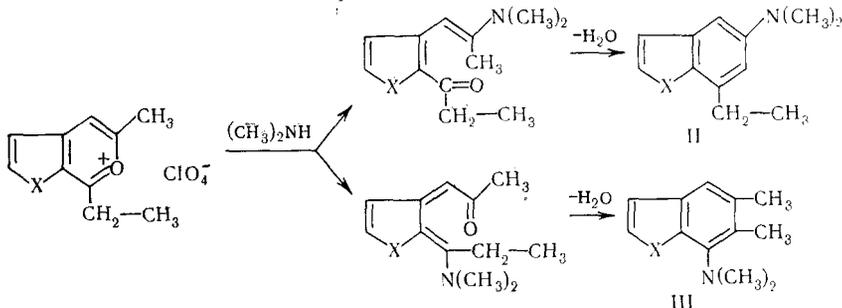
(Представлено академиком О. А. Реутовым 21 II 1972)

Особенностью солей пирилия является их способность взаимодействовать с различными нуклеофильными реагентами (¹, ²). При этом, как правило, происходит раскрытие пиранового кольца, а продукты раскрытия в условиях реакции циклизуются, образуя индивидуальные и, что особенно важно, зачастую труднодоступные соединения ароматического характера (производные бензола, пяти- и шестичленных гетероциклов).

Известно, что алкилзамещенные пирилиевые соли реагируют с вторичными аминами с образованием производных диалкиланилина (³). Представляло интерес провести подобные превращения с солями тиено- (⁴) и селенофенопирилия (⁵, ⁶), так как при этом могли быть получены труднодоступные и, возможно, биологически активные амины ряда тионафтена и бензоселенофена. Действительно, при обработке солей тиено- и селенофено-(2,3-с)-пирилия эфирным раствором вторичного амина получены не известные ранее 5-диалкиламинопроизводные тионафтена и бензоселенофена.



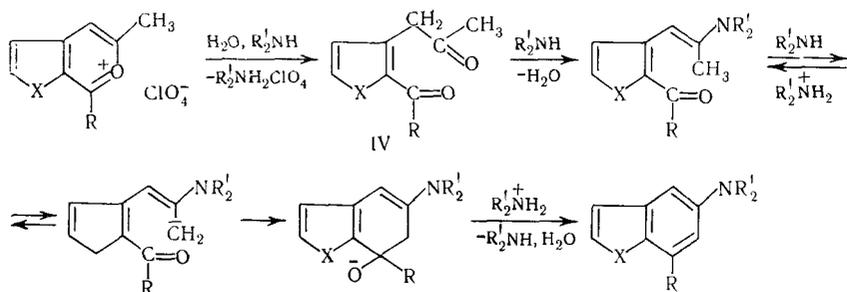
В связи с возможным образованием двух изомерных продуктов с различным положением аминогруппы в бензольном ядре I нами доказано строение синтезированных соединений путем изучения спектров я.м.р.* продуктов взаимодействия 7-этилзамещенных солей пирилия с диметиламино.



Спектры я.м.р. (частота 40 Мгц, прибор ЯМР-5535, температура комнатная, рис. 1) показывает в области больших полей (1,25—2,80 м.д.), кроме сигнала протонов метильных групп $N(CH_3)_2$ (~2,75 м.д.), триплет (~1,25 м.д.) и квадруплет, находящийся в области сильного сигнала $N(CH_3)_2$, что подтверждает для полученного амина структуру II, а не III,

* Авторы выражают благодарность Л. М. Капкаву за снятие спектров я.м.р.

в противном случае вместо наблюдаемых триплета и квадруплета имелись бы два одиночных сигнала. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена тонкослойной хроматографией*. По-видимому, интерпретационную схему образования 5-диалкиламинопроизводных тионафта и бензоселенофена можно представить следующим образом:



В пользу приведенной схемы, в частности наличия в реакционной смеси diketона (IV), говорит и тот факт, что во всех случаях нами выделены в небольших количествах (5—15%) 7-оксипроизводные тионафта (7) и бензоселенофена**, образующиеся в результате внутримолекулярной кро-тоновой конденсации diketона (IV).

В и.к. спектрах полученных соединений наблюдаются корреляции, установленные Деркшем и Шпехтом (8) для колебаний γ -СН-тионаф-те-нов. Так, незамещенные в гетероциклическом ядре производные тионаф-те-на и бензоселенофена поглощают при 700 см^{-1} , в 2-метилпроизводных эта полоса отсутствует. Спектры всех соединений имеют полосы поглоще-ния в области $850\text{—}830\text{ см}^{-1}$, характерные для 5-замещенных тионаф-те-на (8), валентных колебаний $\text{C}_{\text{аром}}\text{—N}$ в области $1315\text{—}1260\text{ см}^{-1}$ и C—S -связи ароматических колец ($1610\text{—}1450\text{ см}^{-1}$). Следует отметить, что и.к. спектры синтезированных нами производных тионафта и бензоселено-фена имеют одинаковые полосы поглощения, что ранее было установлено в работе Магдесиевой и Вдовина (9).

5-Диэтиламино-7-метилтионафтен. К суспензии 5,3 г (0,02 моля) 5,7-диметилтиено-(2,3-с)-пирилий перхлората в 10 мл эфира приливают при перемешивании раствор 4,36 г (0,06 моля) диэтиламина в 15 мл эфира. Реакционную смесь кипятят 30 мин., охлаждают, промыва-ют 10% раствором NaOH***, органический слой отделяют, а водный экс-трагируют эфиром. Эфир и избыток диэтиламина отгоняют, остаток раство-ряют в эфире и к эфирному раствору приливают 30 мл 10% соляной кис-лоты. Органические продукты, нерастворимые в кислой среде, извлекают эфиром, после чего водный слой подщелачивают 10% раствором NaOH до щелочной среды. Выделившийся 5-диэтиламино-7-метилтионафтен экстра-гируют эфиром, эфирный раствор сушат NaOH, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выход продукта 2,65 г (60,5%). Т. кип. $136\text{—}138^\circ$ (4 мм). R_f 0,84.

Найдено %: N 6,28. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NS}$. Вычислено %: N 6,39

Пикрат, т. пл. $195\text{—}196^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 12,38. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}$. Вычислено %: N 12,50

Гидрохлорид, т. пл. $176\text{—}177^\circ$ эфир : ацетон = 2 : 1.

Найдено %: N 5,49. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClNS}$. Вычислено %: N 5,47

5-N-Пиперидил-7-метилтионафтен получают аналогич-но, используя в качестве исходных веществ 5,7-диметилтиено-(2,3-с)-пи-

* Применяли окись алюминия второй степени активности, система растворите-лей — бензол : хлороформ : гексан : ацетон = 30 : 6 : 1 : 2.

** Получение оксипроизводных бензоселенофена из солей селенофенопирилия нами будет опубликовано в журнале «Химия гетероциклических соединений».

*** Подкислением щелочного раствора было выделено 0,5 г (15,2%) 5-метил-1-окси-тионафта (7).

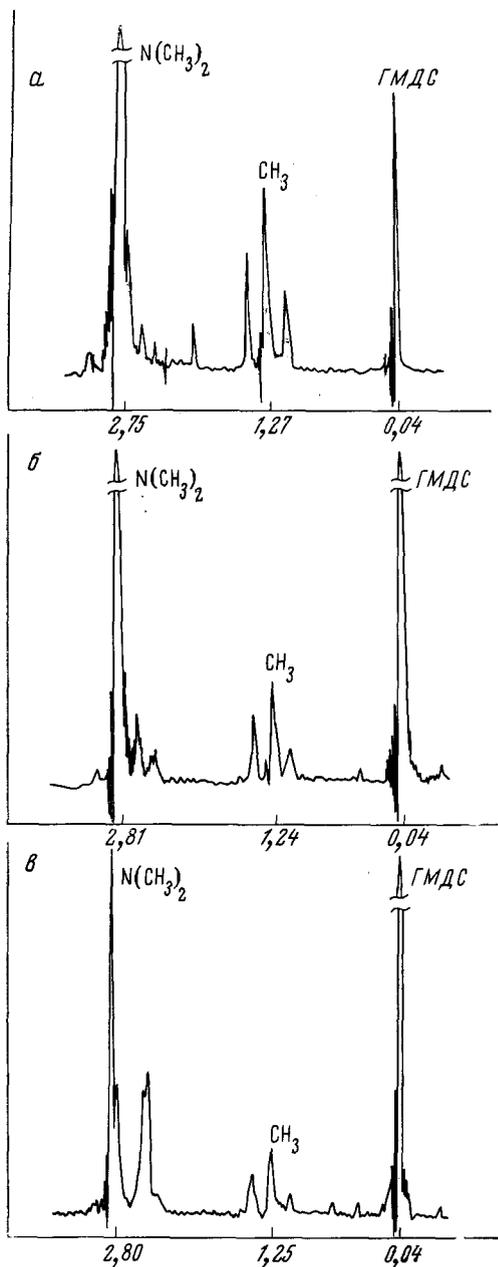


Рис. 1. Спектры я.м.р. 5-диметиламино-7-этил-нафтена (*a*), 5-диметиламино-7-этилбензо-селенофена (*b*), 2-метил-5-диметиламино-7-этилбензоселенофена (*c*) (спектрометр ЯМР-5535, раствор C_2Cl_4 , эталон — ГМДС)

рилий перхлорат и пиперидин. Выход 52,8%. Т. кип. 161—164° (4 мм).
R, 0,85.

Найдено %: N 6,00. $C_{14}H_{17}NS$. Вычислено %: N 6,16

Пикрат, т. пл. 166—167° (из спирта).

Найдено %: N 12,35. $C_{20}H_{20}N_4O_7S$. Вычислено %: N 12,17

Гидрохлорид, т. пл. 217—218° (из ацетона).

Найдено %: N 5,11. C₁₄H₁₈ClNS. Вычислено %: N 5,23

(Выделено 11,5% 5-метил-7-окситионафта).

5-Диметиламино-7-этилтионафтен получают из 5-метил-7-этилтиено-(2,3-с)-пирилий перхлората и диметиламина. Выход продукта 31,2%. Т. кип. 144—145° (4 мм). R_f 0,86.

Найдено %: N 6,72. C₁₂H₁₅NS. Вычислено %: N 6,83

Пикрат, т. пл. 178—179° (из спирта).

Найдено %: N 13,07. C₁₈H₁₈N₄O₇S. Вычислено %: N 12,9

Выделено 7,0% 5,6-диметил-7-окситионафта (7).

2,7-Диметил-5-диэтиламинобензолселенофен получают из 2,5,7-триметилселенофено-(2,3-с)-пирилий перхлората и диэтиламина. Выход 56,4%. Т. кип. 137—139° (1 мм). R_f 0,87.

Найдено %: N 5,09. C₁₄H₁₉NSe. Вычислено %: N 5,00

Пикрат, т. пл. 170—171° (из спирта)

Найдено %: N 10,98. C₂₆H₂₂N₄O₇Se. Вычислено %: N 11,00

5-Диэтиламино-7-метилбензолселенофен синтезируют, используя 5,7-диметилселенофено-(2,3-с)-пирилий перхлорат. Выход 46,6%. Т. кип. 132—133° (1 мм). R_f 0,86.

Найдено %: N 5,33. C₁₃H₁₇NSe. Вычислено %: N 5,26

Пикрат, т. пл. 180—181° (из спирта).

Найдено %: N 11,32. C₁₉H₂₀N₃O₇Se. Вычислено %: N 11,31

2-Метил-5-диметиламино-7-этилбензолселенофен получают из 2,5-диметил-7-этилселенофено-(2,3-с)-пирилий перхлората и диметиламина. Выход 37,0%. Т. кип. 134—135° (3 мм). R_f 0,89.

Найдено %: N 5,13. C₁₃H₁₇NSe. Вычислено %: N 5,26

Пикрат, т. пл. 184—185° (спирт : нитрометан = 2 : 1).

Найдено %: N 11,52. C₁₉H₂₀N₄O₇Se. Вычислено %: N 11,31

5-Диметиламино-7-этилбензолселенофен получают из 5-метил-7-этилселенофено-(2,3-с)-пирилий перхлората. Выход 30,0%. Т. кип. 132—133° (3 мм). R_f 0,88.

Найдено %: N 5,44. C₁₂H₁₅NSe. Вычислено %: N 5,55

Пикрат, т. пл. 173—174° (из спирта).

Найдено %: N 11,67. C₁₈H₁₈N₄O₇Se. Вычислено %: N 11,65

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

Поступило
2 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **72**, 331 (1960). ² K. Dimroth, K. H. Wolf, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, 3, N. Y., 1964, p. 357. ³ O. Diels, K. Alder, *Ber.*, **60**, 716 (1927). ⁴ Л. В. Дуленко, Г. Н. Дорофеев и др., *Хим. гетероциклич. соед.*, № 3, 320 (1971). ⁵ В. И. Дуленко, Н. Н. Алексеев, С. Н. Баранов, там же, № 7, 997 (1971). ⁶ В. И. Дуленко, Н. Н. Алексеев, там же, № 2, 282 (1972). ⁷ В. И. Дуленко, С. Н. Баранов и др., *ДАН*, **195**, 607 (1970). ⁸ J. Derkosch, J. Schreicht, *Microchim. acta*, № 1, 55 (1962). ⁹ Н. Н. Магдесиева, В. А. Вдовин, *Хим. гетероциклич. соед.*, № 11, 1475 (1970).