

УДК 547. 898. 1

## СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНООКСАТИОКРАУН-ЭФИРОВ

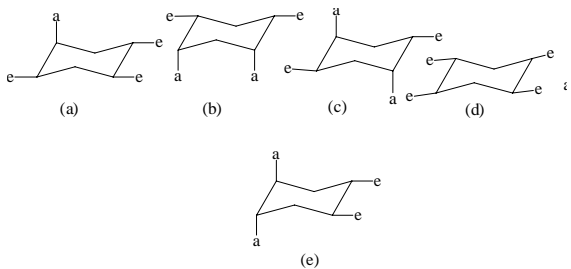
Д. В. Насыров, О. П. Пронина, А. А. Бобылева, С. Н. Анфилогова, Е. В. Луковская, Н. С. Куликов, А. В. Анисимов

(кафедра химии нефти и органического катализа, кафедра физической химии)

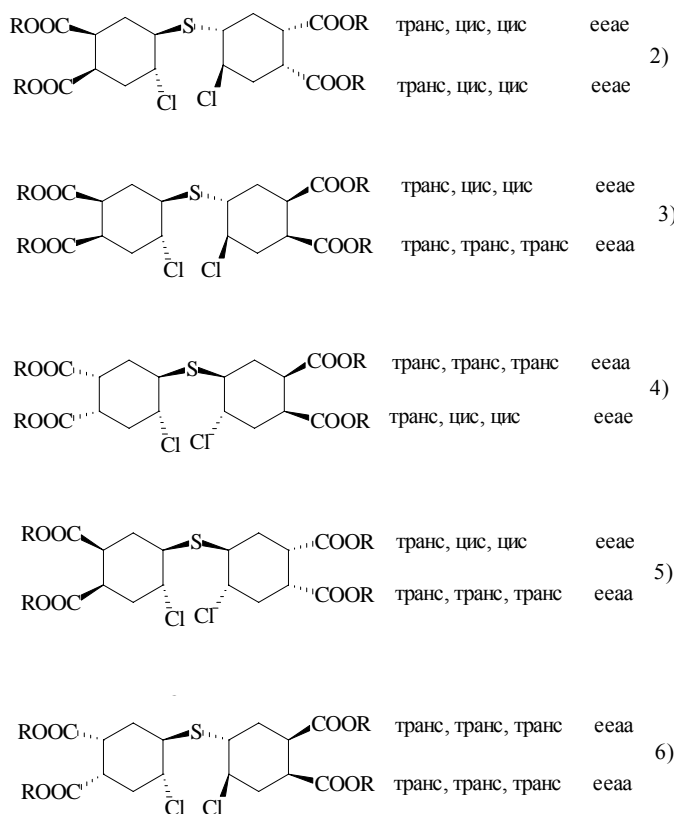
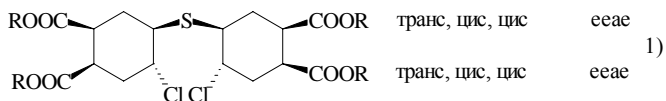
Реакция ангидрида *цис*-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты, а также ее диметилового и диэтилового эфира с дихлоридом серы приводит к смеси четырех стереоизомерных  $\beta, \beta'$ -дихлорсульфидов, взаимодействием которых с 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктаном получены октадекагидро-2,8,11,17-тетраокса-5,14,20-тритиаиндено[5',6',13,14]циклопентадека[1,2-f]инден-1,3,16,18-тетраон и тетраэтилокта-декагидродибензо-[h, k] [1,4,7,10,13] диоксатритиациклопентадекан-2,3,16,17-тетракарбоксилат соответственно.

Серосодержащие макроциклические соединения (тиакрауны) обладают высокой способностью комплексообразования с переходными и тяжелыми металлами, которая может быть усилена введением в их молекулы функциональных групп [1]. В настоящей работе для получения циклогексанотиокраун-эфиров, содержащих ангидридную и сложноэфирные группы, использовали в качестве исходных веществ ангидрид *цис*-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (1), *цис*-1,2-дикарбметокси-4-циклогексен (2) и *цис*-1,2-дикарбэтокси-4-циклогексен (3).

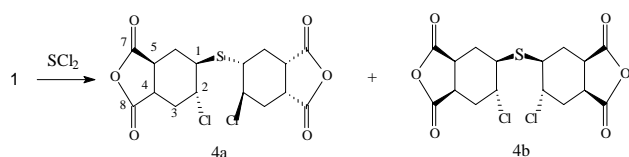
Взаимодействие замещенных циклогексенов (1–3) с  $SCl_2$  приводит в каждом случае к соответствующим замещенным  $\beta, \beta'$ -дихлордициклогексилсульфидам, представляющим собой сложную смесь веществ. Для определения возможного строения образующихся в результате этой реакции стереоизомерных дихлорсульфидов наиболее целесообразно использовать представления о стереохимии 1,2,4,5-тетразамещенных циклогексанов, которые могут существовать в виде пяти стереоизомеров: а, b, с, d, e. Их содержание в равновесной смеси при 500 К составляет 38, 1, 2, 53, 6% соответственно [2].



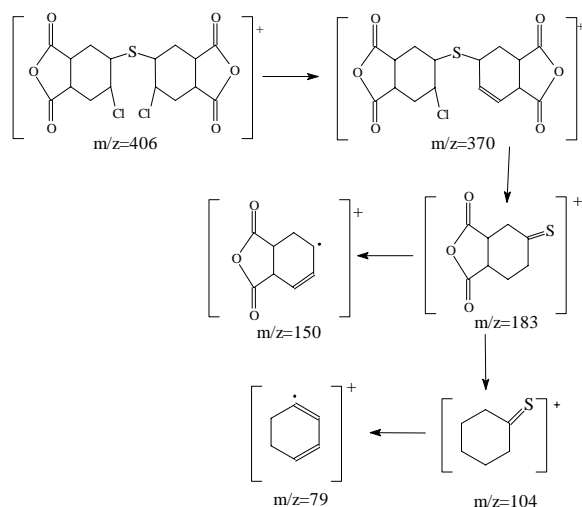
Принимая во внимание эти данные, а также тот факт, что заместители в исходных циклогексенах 1–3 находятся в *цис*-положении, можно полагать, что в результате присоединения к ним  $SCl_2$  будут образовываться следующие стереоизомеры:



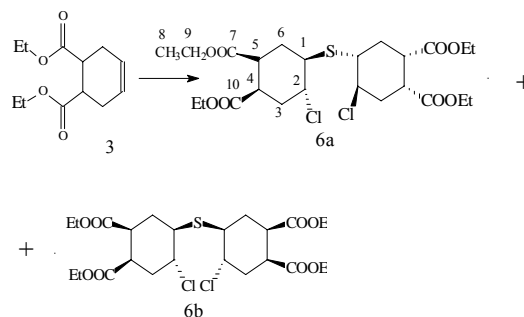
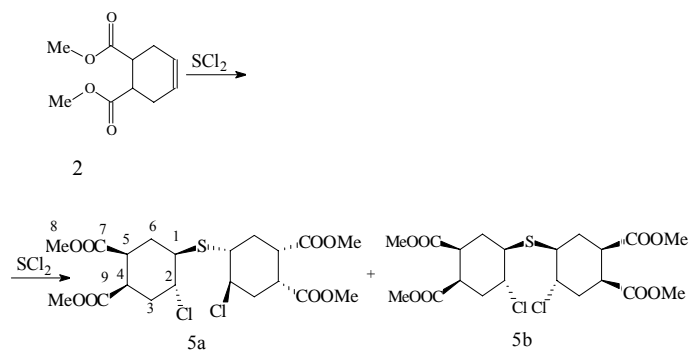
В результате реакции соединения 1 с  $SCl_2$  была получена смесь четырех дихлорсульфидов, содержание которых по данным ЯМР<sup>13</sup>C составляло 36, 30, 20 и 14%. Близкие значения химических сдвигов однотипных углеродных атомов, сигналы которых представляют собой квадруплет, позволяют предположить, что образовавшиеся соединения являются стереоизомерами. Учитывая, что термодинамически наиболее устойчивыми из возможных продуктов присоединения  $SCl_2$  к замещенным циклогексенам должны быть стереоизомеры 1) и 2), а также данные по присоединению  $SCl_2$  к незамещенному циклогексену [3, 4], можно полагать, что в результате реакции в качестве основных компонентов образуются dl- и meso-дихлорсульфиды 4a и 4b:



Образование дихлорсульфидов 4a,b подтверждают данные масс-спектрометрии: в масс-спектре продукта реакции присутствует малоинтенсивный пик молекулярного иона с  $m/z = 406$ . Кроме него в масс-спектре присутствуют пики ионов, характерные для соединений, содержащих два атома хлора, а также пики ионов, образующихся при фрагментации молекулярного иона под действием электронного удара:

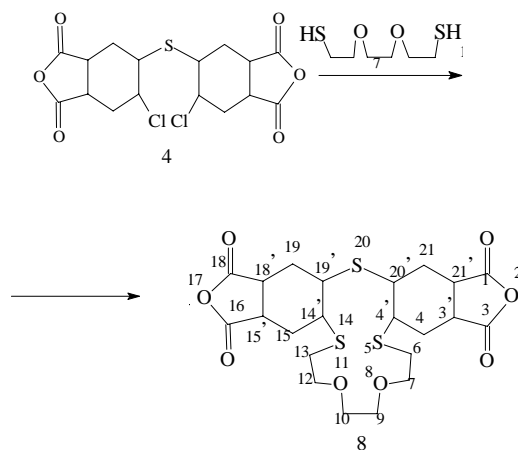


Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии  $\text{SCl}_2$  с циклогексенами 2 и 3, для которых также в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученных дихлорсульфидов сигналы однотипных атомов углерода представляют собой квадруплеты. Эти данные позволяют сделать вывод об образовании четырех изомеров для дихлорсульфидов 5 и 6 в соотношениях 50:30:15:5 и 45:35:12:8 соответственно. Основными компонентами являются, по-видимому, *dl*- и *meso*-формы (5a), (5b) и (6a), (6b), как и в случае с соединением 1:



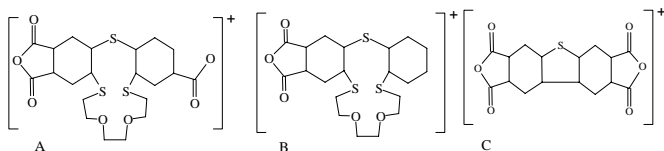
Для получения оксатиакраунов из дихлорсульфидов 4a, b, 5a, b и 6a, b мы использовали темплатный метод и методику высокого разбавления. Поскольку использование  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в качестве темплатного агента в среде ДМФА не дало удовлетворительных результатов, в дальнейшем для получения оксатиакраунов применяли метод высокого разбавления, проводя циклизацию в спиртовом растворе этилата натрия.

Взаимодействие дихлорсульфида 4 с 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктаном (7) проводили с добавлением ацетонитрила ввиду плохой растворимости его в спирте. При этом реакция осложнялась гидролизом исходного ангидрида и образованием осадка смеси солей. Из жидкой части продуктов реакции методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (элюент – ацетон : гексан – 2 : 1) был выделен с выходом 15% оксатиакраун 8-октадекагидро-2,8,11,17-тетраокса-5,14,20-тритиаиндено[5',6',13,14]циклопентадека[1,2-f]инден-1,3,16,18-тетраон в виде смеси четырех стереоизомеров в соотношении 34, 30, 25, 11 % (по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ ):

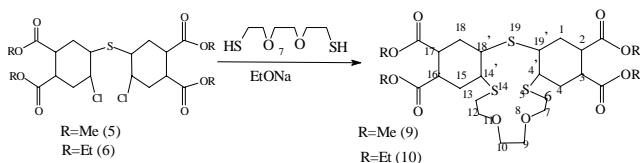


В ИК-спектре соединения 8 присутствуют полосы с частотами  $1730\text{ см}^{-1}$  и  $1790\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям фрагмента  $\text{C}=\text{O}$  в ангидридной группе. Об образовании четырех изомеров свидетельствует наличие квадруплета линий для каждого из неэквивалентных атомов углерода в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Величины химических сдвигов углеродных атомов соединения 8 в пределах ошибки соответствуют расчетным данным

В масс-спектре оксатиакрауна 8 отсутствует пик молекулярного иона. Тем не менее некоторые осколочные ионы:  $m/z$  (A)=488;  $m/z$  (B)=444;  $m/z$  (C) =428 могут служить подтверждением структуры соединения 8 как продукта макроциклизации дихлорсульфида 4.



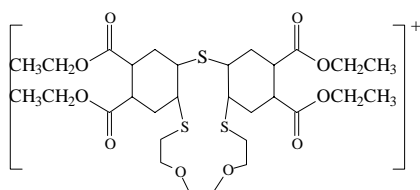
При взаимодействии дихлорсульфида 6 с дитиолом 7 был получен тетраэтилоктадекагидродибензо-[h, k] [1,4,7,10,13] диоксатритиациклопентадекан-2,3,16,17 тетракарбоксилат (10) с выходом 35%. Согласно спектру ЯМР<sup>13</sup>C, соединение 10 существует в виде смеси четырех стереоизомеров в соотношении 39:27:21:13:



Данные спектра ЯМР<sup>13</sup>C соответствуют структуре оксатиакрауна 10 и хорошо совпадают с рассчитанными величинами химических сдвигов неэквивалентных атомов углерода.

В ЯМР<sup>1</sup>H спектре оксатиакраун-соединения 10 имеются кватер триплетов при 1.24, 1.25, 1.26, 1.27 м.д., соответствующих протонам метильных групп, плохо разрешимый мультиплет 4.14–4.16 м.д., относящийся к протонам у C-7 и C-12, триплет при 3.76 м.д., относящийся к протонам у C-9 и C-10. Мультиплет при 2.97 м.д. можно отнести к протонам у C-18', C-19' (–CH–S–), а мультиплет в более сильном поле – 2.92 м.д. – к протонам у C-4' и C-14'.

Дополнительным аргументом в пользу структуры диоксатритиокраун-эфира 10 являются данные масс-спектра, в котором присутствует пик молекулярного иона с  $m/z = 664$ :



При взаимодействии дихлорсульфида 5 с 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктаном (7) в тех же условиях в качестве основного продукта реакции был получен оксатиакраун 10, что указывает на протекание процесса переэтерификации в щелочной среде.

Таким образом, наиболее успешным оказалось получение тетраэтилоктадекагидродибензо-[h, k] [1,4,7,10,13] диоксатритиациклопентадекан-2,3,16,17-тетракарбоксилата (10), который в дальнейшем может быть использован в качестве экстрагента для катионов тяжелых и переходных металлов.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H регистрировались на спектрометре VXR-400 «Varian» с рабочей частотой 400 МГц; использовали 25%-е растворы образцов в детерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан (ТМС). Спектры ЯМР<sup>13</sup>C для 30–50%-х образцов в дейтерохлороформе регистрировали на импульсном спектрометре WH-90. Химические сдвиги углерода-13 измерялись относительно ТМС. Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на приборе «Finnigan MAT-112S» в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 80 эВ со стеклянной капиллярной колонкой,  $l = 30$  м,  $d = 0,25$  мм с неподвижной фазой OV-101, и в режиме программирования температуры от 100 до 250°, скорость нагрева 5–15 град/мин, газ-носитель – гелий.

1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктан синтезировали в две стадии. На первом этапе был получен 1,8-дибром-3,6-диоксаоктан согласно [5] и из него 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктан по методике [6]

Диметилвый и диэтиловый эфиры цис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты синтезировали согласно [7].

### Реакции непредельных соединений с дихлоридом серы

Дихлорсульфид ангидрида цис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (4). Суспензию 30,4 г ангидрида тетрагидрофталевой кислоты в 100 мл сухого хлористого метилена охлаждали до –60°, при интенсивном перемешивании в течение 1 ч прибавляли 10,2 г свежеперегнанного  $SCl_2$  ( $T_{кип} 54–58^\circ$ ) в 20 мл сухого хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при –50° и 8 ч при 20°. Растворитель отгоняли. Остаток растворяли в ацетоне и продукт высаживали из смеси ацетон : гексан (1:1). Получено 32 г белого твердого вещества. Выход 79%. ЯМР<sup>13</sup>C спектр: 53.22, 55.32, 55.48, 57.07 (C<sub>1</sub>); 65.45, 66.92, 68.57, 70.51 (C<sub>2</sub>); 35.05 (C<sub>3</sub>); 44.84, 46.05, 46.32, 47.02 (C<sub>4</sub>); 36.61, 37.77, 39.97, 41.97 (C<sub>5</sub>); 27.62, 28.39, 30.98 (C<sub>6</sub>); 178.40, 178.50, 178.72 (C<sub>7</sub>); 178.80, 178.90, 178.92 (C<sub>8</sub>). Масс-спектр ( $m/z$ , I отн. %): 406[M<sup>+</sup>] (4), 370 (1), 183(4), 150(10), 115(15), 79(100). Найдено, %: С 48.00; Н 4.11. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 47.29; Н 3.94.

2,2'-дихлор-4,5,4',5'-(тетракарбоксиметил)-бисциклогексил сульфид (5). К раствору 19,8 г 4,5-дикарбоксиметилциклогексена-1 в 100 мл сухого хлористого метилена при интенсивном перемешивании и охлаждении до  $-60^{\circ}$  добавляли раствор 5,1 г  $\text{SCl}_2$  в 20 мл хлористого метилена в течение часа. Смесь перемешивали 1 ч при  $-50^{\circ}$  и 8 ч при  $20^{\circ}$ . Растворитель отгоняли, продукт растворяли в ацетоне и разделяли на колонке, заполненной силикагелем (элюент – ацетон: гексан = 1:2). Выход 88%, масло.

ЯМР $^{13}\text{C}$  спектр: 47.95, 48.12, 49.05, 49.56 ( $\text{C}_1$ ); 60.41, 60.67, 60.82, 62.20 ( $\text{C}_2$ ); 40.51, 34.94, 39.83, 40.07 ( $\text{C}_3$ ); 48.12, 47.95, 48.12 ( $\text{C}_4$ ); 42.09, 41.75, 41.40, 41.19 ( $\text{C}_5$ ); 33.81, 33.24, 30.74, 30.35 ( $\text{C}_6$ ); 172.04, 172.14, 172.28 ( $\text{C}_7$ ); 51.93 ( $\text{C}_8$ ); 172.38, 172.46, 172.53 ( $\text{C}_9$ ). Масс-спектр: (m/z, I отн.%): 498[ $\text{M}^+$ ] (4), 462(5), 233(8), 198(13), 150(15), 79(100). Найдено, %: С 47.84; Н 5.80  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 48.19; Н 5.62.

2,2'-дихлор-4,5,4',5'-(тетракарбоксиитил)-бисциклогексил сульфид (6). К раствору 26,56 г диэтилового эфира *цис*-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты в 50 мл хлористого метилена при интенсивном перемешивании и охлаждении до  $-60^{\circ}$  прибавляли раствор  $\text{SCl}_2$  в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение 1 ч. Смесь перемешивалась в течение 1 ч при  $-50^{\circ}$  и 8 ч при  $20^{\circ}$ . Растворитель отгоняли, продукт растворяли в ацетоне и пропускали через слой силикагеля. Выход 87%, масло. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр: 50.47; 50.16; 49.17 ( $\text{C}_1$ ); 49.12; 63.18; 62.16; 61.19; 60.16 ( $\text{C}_2$ ); 36.15 ( $\text{C}_3$ ); 47.12; 46.15; 44.24; 43.18; 45.17 ( $\text{C}_4$ ); 44.05; 43.12; 40.50 ( $\text{C}_5$ ); 30.80; 27.15; 26.75; 24.80 ( $\text{C}_6$ ); 179.96; 178.22; 177.93 ( $\text{C}_7$ ); 59.19; 57.44; 55.12; 53.13 ( $\text{C}_8$ ); 15.68; 15.13; 14.92; 14.80 ( $\text{C}_9$ ); 181.15 ( $\text{C}_{10}$ ). Масс-спектр: (m/z, I отн.%): 554[ $\text{M}^+$ ](0,01); 518(8); 261(8); 226(10); 150(15); 79(100). Найдено, %: С 52.17; Н 6.34  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 51.98; Н 6.49.

#### Реакции $\beta,\beta'$ -дихлорсульфидов с 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктаном

Октадекагидро-2,8,11,17-тетраокса-5,14,20-тритиаиндено[5',6',13,14] циклопентадека[1,2-f]инден-1,3,16,18-

тетраон (8). В 250 мл этанола добавили 0,32 г натрия. При перемешивании и нагревании до  $60^{\circ}\text{C}$  добавили 1,17 г 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана. В атмосфере аргона к реакционной смеси при  $60^{\circ}$  в течение 10 ч при перемешивании добавляли раствор 2,64 г дихлорсульфида (4) в 50 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали еще 15 ч при  $60^{\circ}$ . Смесь охлаждали, фильтровали, спирт отгоняли. К остатку прибавляли эфир и воду. Эфирный раствор промывали водой, водную фракцию экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили над безводным  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – ацетон : гексан = 1 : 4). Выход 15%. ЯМР $^{13}\text{C}$  спектр: 178.20 ( $\text{C}_{1,3,16,18}$ ); 39.27; 38.31; 39.02; 40.13 ( $\text{C}_{3',15',18',21'}$ ); 30.80; 30.92; 31.03; 31.20 ( $\text{C}_{4,15}$ ); 68.25 ( $\text{C}_{4',14'}$ ); 24.12 ( $\text{C}_{6,13}$  или  $\text{C}_{19,21}$ ); 72.77; 70.01; 69.48; 69.46 ( $\text{C}_{7,12}$ ); 70.30; 70.25; 70.17; 70.13 ( $\text{C}_9,10$ ).

Тетраэтилоктадекагидродибензо-[h,k][1,4,7,10,13]-диоксатритуациклопента-декан-2,3,16,17 тетракарбоксилата (10). Реакцию проводили по методике, аналогичной получению оксатиакрауна 8; использовали 0,32 г натрия, 3,6 г дихлорсульфида (6), 1,17 г 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана (16), 300 мл этилового спирта. Остаток очищали методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле (элюент – ацетон : гексан = 1 : 3). Выход 35,5%, масло. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр: 39.66; 39.07 ( $\text{C}_{1,18}$ ); 40.70; 40.17; 43.20 ( $\text{C}_{2,3,16,17}$ ); 39.0; 39.2; 38.8 ( $\text{C}_{4,15}$ ); 60.83; 60.76; 60.39 ( $\text{C}_{4,15}$ ); 31.0; 31.6; 31.8; 31.9 ( $\text{C}_{6,13}$ ); 70.35; 70.31; 70.22; 70.18 ( $\text{C}_{7,12}$ ); 69.54; 69.52; 69.42; 68.27 ( $\text{C}_9,10$ ); 59.50; 58.80; 54.80 ( $\text{C}_{18',19'}$ ). Масс-спектр (m/z, I отн., %): 664[ $\text{M}^+$ ](0,06); 528(0,08); 226(5); 152(18); 79(100).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке научной программы Министерства образования РФ «Фундаментальные исследования в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» и научной программы Министерства образования РФ «Фундаментальные исследования в области химических технологий».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макроциклические соединения в аналитической химии / Под ред. Ю. А. Золотова, Н. М. Кузьмина. М., 1993.
2. Петров А. А. Химия нафтенов. М., 1971. С. 35.
3. Tolstikov G.A., Novitskaya N.N., Kanyukova R.G., Zefirov N.S., Spirikhin L.V., Palyulin V.A. // Tetrahedron. 1978. 34. P. 2655.
4. Новицкая Н.Н., Кантюкова Р.Г., Толстиков Г.А. // ЖОрХ. 1988. 44. Вып. 12. С. 2732.
5. Wood G.W. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3327.
6. Cossar B. C., Fournier J. O., Fields D. L., Reynolds D. D // J. Org. Chem. 1962. 27. P. 93.
7. Синтезы органических препаратов / Под ред. Б. А. Казанского. М., 1953. Сб. 4. С. 250.

Поступила в редакцию 20.02.2000