

2-Амино-3-карбэтокситиофены (Ia—e) получены по методу Гевальда [4].
 γ -Хлорбутиронитрил (IIa) синтезирован по методике [5].
 δ -Хлорвалеронитрил (IIб) получен согласно [6]. Выход 53 %; т. кип. 110—115° (15 мм, n_{D}^{20} 1,4455). По [6] т. кип. 105° (13 мм, n_{D}^{20} 1,4390).
 γ -Хлор- γ -фенилбутиронитрил (IIв) получен согласно [7]. Выход 58 %; т. кип. 105—107° (0,5 мм, n_{D}^{18} 1,5400). По [7] т. кип. 126—128° (1 мм, n_{D}^{20} 1,5400).
Хлоргидраты 1,2-три- и тетраметилентиено (2,3-d) пиридин-4-онов (IIIa—e) получены по общей методике.

0,02 моля 2-амино-3-карбэтокситиофена смешивали с 0,02 моля соответствующего нитрила II и нагревали на масляной бане 10 ч при 140°. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и кристаллизовали из подходящего растворителя. Соединение IIIa очищали перекристаллизацией из спирта, IIIв, e — из ацетонитрила, остальные — из пропанола-2.

Данные ПМР-спектров синтезированных веществ: IIIa — т 4,65 (1-CH₂); т 3,70 (3-CH₂); с 2,56 (6,7-Me₂). IIIв — т 4,72 (1-CH₂); т 3,80 (3-CH₂); с 7,43 (6-H); к 3,04 (7-CH₂CH₃); т 1,46 (7-CH₂CH₃). IIIг — т 4,45 (1-CH₂); т 3,41 (4-CH₂); с 2,57 (7,8-Me₂). Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектральные характеристики синтезированных веществ приведены в таблице.

1. Manhas M. S., Rao V. V., Amin S. G. Heterocyclic compounds. 7. Synthesis of thiadiazasteroid analogs (1). — J. Heterocycl. Chem., 1976, 13, N 4, p. 821—824.
2. Manhas M. S., Sugiura M., Chawla U. P. S. Heterocyclic compounds. 10. A new synthesis of thiadiazasteroids (1). — Ibid., 1978, 15, N 6, p. 949—953.
3. Süssle M. J. Synthese von pyrrolo(1,2-a) chinazolinonen, indolo(1,2-a) chinazolinonen, pyrrolo(1,2-a)thieno(3,2-e) pyrimidinonen, benzothieno(3,2-e) pyrrolo(1,2-a) pyrimidinonen und 6H-cyclohepta 4,5 thieno(3,2-e) pyrrolo(1,2-a) pyrimidinonen. — J. prakt. Chem., 1981, 323, N 4, S. 647—653.
4. Gewald K., Schinke E., Böttcher H. 2-Aminothiophene aus methylenaktiven nitrilen, carbonylverbindungen und Schwefel. — Chem. Ber., 1966, 99, N 1, S. 94—100.
5. Синтезы органических препаратов. Сб. 1. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — 495 с.
6. Salmon — Legagher F. Recherches dans la serie des diacides α,α -disubstituted et de leurs derives. 7. Les acides α -polyphenylpimelques et leur derives. — Bull. soc. chim. France, 1956, N 8/9, p. 1263—1270.
7. Заявка 1008725 (ФРГ). γ -Chlorobutyronitril and derivatives / BASF A.— G.— Оpubл. 23.05.1957; Chem. Abstr., 1959, v. 53, N 14942.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

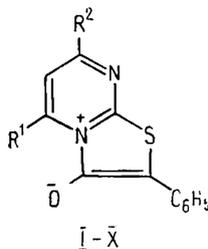
Поступила
11.10.82

УДК 547.789.6'834.2:541.651:539.184

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ, ФОРМУ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И СОЛЬВАТОХРОМИЮ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНОВ

Н. Н. Романов, К. В. Федотов, А. А. Ищенко, А. И. Толмачев

Мезоионные гетероциклические соединения обладают относительно глубокой и интенсивной окраской. Природа полос поглощения мезоионных производных тиазоло[3,2-а]пиридина была исследована в [1]. Продолжая исследования мезоионных соединений с мостиковым атомом азота, в настоящей работе мы изучили влияние заместителей в положениях 5, 7 (R¹ и R² соответственно) мезоионных тиазоло[3,2-а]пиримидинов строения I—X (табл. 1) на положение, форму длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах и сольватохромии их растворов.



Нами была выполнена математическая обработка длинноволновых полос поглощения растворов этих соединений в ацетонитриле по методу моментов [2]. Полученные значения средних положений полос M^{-1} , их сил осцилляторов f , ширин σ , коэффициентов асимметрии γ_1 , эксцесса γ_2 , тонкой структуры F , а также максимумы поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ и логарифмы экстинкции $\lg \epsilon$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

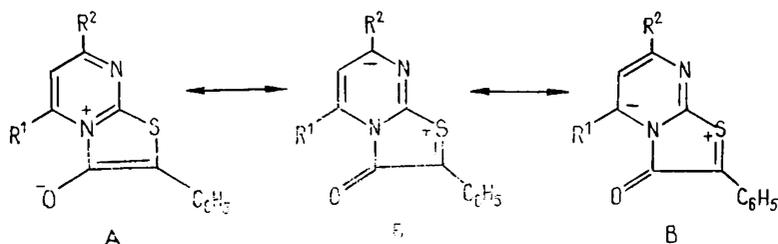
Характеристики длинноволновых полос поглощения соединений I—X в ацетонитриле

Соединение	R ¹	R ²	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lg \epsilon$	M^{-1} , нм	f	σ , см ⁻¹	γ_1	γ_2	F
I	CH ₃	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	440	4,17	422,3	0,33	2470	1,19	2,9	0,057
II	H	CH ₃	488	4,02	469,1	0,28	2350	1,16	2,4	0,038
III	CH ₃	CH ₃	496	4,03	476,6	0,24	2330	1,17	2,6	0,045
IV	CH ₃	C(CH ₃) ₃	500	4,02	476,5	0,27	2460	1,22	2,6	0,055
V	H	H	510	4,10	481,2	0,27	2280	1,29	3,1	0,067
VI	H	C ₆ H ₅	561	4,22	533,0	0,32	2220	1,45	3,7	0,094
VII	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	562	4,15	537,5	0,29	2170	1,35	3,3	0,081
VIII	CH ₃	C ₆ H ₅	568	4,15	545,7	0,28	2190	1,33	3,4	0,081
IX	CH ₃	CF ₃	580	4,01	550,2	0,22	2190	1,55	4,1	0,109
X	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	600	4,00	564,4	0,27	2130	1,49	3,9	0,119

Рассмотрим влияние электронодонорных заместителей на спектральные характеристики растворов исследованных соединений. Из табл. 1 видно, что введение донорных групп в мезоионное соединение V во всех случаях вызывает повышение окраски и уширение полос поглощения. Причем наибольшие величины этих эффектов достигаются от введения наряду с метильной группой остатка морфолина. Под влиянием этих группировок (соединение I) максимум и среднее положение полосы поглощения смещаются в высокочастотную область спектра на 3120 и 2898 см⁻¹ соответственно, а ширина полосы увеличивается на 190 см⁻¹ по сравнению с аналогичными характеристиками соединения V. Об этом свидетельствуют меньшие численные значения γ_1 , γ_2 и F .

Введение электроноакцепторного заместителя в положения 5 и 7 приводит к противоположным изменениям в спектрах поглощения. Растворы соединений VI—X окрашены глубже и имеют более узкие полосы поглощения, чем незамещенный в положениях 5, 7 тиазолопиримидин V. Эти эффекты максимальны у 2,5,7-трифенилтиазоло [3,2-*a*] пиримидиний-3-оксида (X), $\lambda_{\text{макс}}$ и M^{-1} которого смещены в сторону низких частот соответственно на 2940 и 3063 см⁻¹, а σ уменьшается на 150 см⁻¹. Сужение полос поглощения таких производных сопровождается увеличением их асимметрии, эксцесса и структурированности.

Полученные экспериментальные данные, по-видимому, качественно можно объяснить, рассмотрев мезомерные структуры тиазоло [3,2-*a*] пиримидиний-3-оксида:



Поскольку в формуле A оба гетероциклических ядра, из которых построена молекула мезоионного соединения, сохраняют ароматический характер, а заряды разделены в меньшей степени, чем у B и B, можно заключить, что основное состояние молекулы будет приближаться имен-

но к этой структуре. Такой вывод подтверждается данными квантово-химического расчета по распределению π -электронной плотности в молекуле соединения V. Гипсохромное смещение полосы поглощения при введении электронодонорных заместителей в положения 5 и 7 оксида V, вероятно, объясняется понижением энергии основного состояния молекулы за счет стабилизации структуры А в результате сопряжения узлового атома азота с электронодонорными группировками. Батохромное смещение полосы поглощения при введении электроноакцепторных заместителей в те же положения объясняется понижением энергии возбужденного состояния вследствие стабилизации резонансных структур типа Б и В под влиянием указанных заместителей.

Таблица 2

Параметры Димрота и максимумы поглощения растворов мезоионных тиазолопиримидинов I, V, IX

Растворитель	E_T	$\lambda_{\text{макс. нм}}$			Растворитель	E_T	$\lambda_{\text{макс. нм}}$		
		I	V	IX			I	V	IX
CH ₃ COOH	51,2	390	449	516	CHCl ₃	39,1	450	526	600
(CH ₂ OH) ₂	56,3	410	470	540	C ₅ H ₅ N	40,2	450	527	602
CH ₃ OH	55,5	416	475	545	C ₆ H ₅ CN	42,0	455	528	604
C ₂ H ₅ OH	51,9	419	481	556	Хиполин	39,4	460	535	613
CH ₃ CN	46,0	440	510	586	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	38,1	461	539	612
DMF	43,8	447	516	594	Диоксан	36,0	462	542	614
(CH ₃) ₂ CO	42,2	448	520	596	C ₆ H ₆	34,5	469	550	618
CH ₂ Cl ₂	41,1	449	526	598	CCl ₄	32,5	477	558	626

Аналогично, по-видимому, можно объяснить закономерности в форме длинноволновых полос поглощения рассматриваемого ряда мезоионных соединений. Чем больше различие энергий структуры основного и возбужденного состояний, тем сильнее изменяются равновесные межъядерные расстояния в молекуле при ее электронном возбуждении. Результатом этого является усиление вибронных взаимодействий, приводящее к уширению полосы поглощения.

Введение электронодонорных заместителей в положения 5 и 7 молекулы тиазолопиримидинийоксида увеличивает различие между структурами указанных выше состояний, а электроноакцепторных — уменьшает. Поэтому в первом случае происходит уширение их полос поглощения, вследствие которого полосы поглощения растворов соединений I—IV становятся симметричными, пологими и диффузными, а во втором — сужение полос, сопровождающееся увеличением асимметрии, эксцесса и структурированности последних. Следовательно, перераспределение интенсивностей в колебательной структуре длинноволновых полос поглощения мезоионных соединений, характерное для вибронных взаимодействий, происходит аналогично несимметричным полиметиновым красителям [3].

Закономерности в спектрах поглощения рассматриваемых соединений могут определяться и стерическим эффектом заместителей. Так, метильная группа в положении 5 затрудняет сольватацию молекулы по оксидному атому кислорода полярным ацетонитрилом. Такая сольватация, очевидно, стабилизирует мезомерную структуру А сильнее, чем тот же заместитель своим электронным эффектом. Этим, по-видимому, следует объяснить тот факт, что 5-метилзамещенные соединения III и VIII имеют более длинноволновые и более узкие полосы, чем их аналоги II и VI без заместителей в этом положении.

Чтобы более детально изучить влияние эффектов сольватации на окраску исследуемых тиазолопиримидинийоксидов, определили максимумы поглощения соединений I, V, IX в растворителях различной по-

лярности. Из табл. 2 видно, что как незамещенные в положениях 5 и 7, так и замещенные в этих положениях электронодонорными или электроноакцепторными заместителями мезоионные соединения проявляют значительную сольватохромную. Наибольшее изменение окраски происходит у исследованных соединений при замене уксусной кислоты четыреххлористым углеродом. При такой замене растворителя сдвиги полос поглощения в низкочастотную область спектра достигают соответственно 4677, 4351 и 3405 см⁻¹. Наиболее сильно выраженную сольватохромную испытывает мезоионное соединение, содержащее в положениях 5 и 7 электронодонорные заместители, а наименьшую — электроноакцепторные в положении 7. Однако максимумы поглощения исследуемых соединений при переходе от одного растворителя к другому изменяются симбатно (в табл. 2 растворители расположены в порядке увеличения максимума поглощения соединений I, V, IX). Это обстоятельство позволяет утверждать, что закономерности в изменении окраски соединений I, V, IX под действием растворителя не специфичны только для них, а должны быть характерны для тиазолопиримидинийоксидов, содержащих различные другие электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Наблюдаемые закономерности в спектрах поглощения мезоионных соединений под действием растворителя не могут быть связаны с концентрационными эффектами, так как растворы исследуемых соединений при 25° в интервале концентраций 10⁻⁴—10⁻⁶ моль/л (спектры поглощения оксидов I, V, IX измеряли при концентрации порядка 10⁻⁵ моль/л) подчиняются закону Ламберта — Бера.

Поскольку исследуемые соединения являются биполярными, для них следует ожидать сильные полярные взаимодействия с молекулами растворителей. Причем последние могут сольватировать как положительно, так и отрицательно заряженные центры в молекулах тиазоло [3,2-а] пиримидиний-3-оксидов.

Для характеристики полярности растворителей воспользуемся эмпирическим параметром Димрота E_T [4]. Увеличение значения E_T приводит, как правило, к повышению окраски (см. табл. 2), то есть для мезоионных тиазолопиримидинов характерна отрицательная сольватохромия. Между волновым числом максимума поглощения и параметром Димрота существует лишь удовлетворительная качественная зависимость. Выпадают точки, относящиеся к растворам в гидроксилсодержащих растворителях и хлороформе. Поскольку эти растворители способны образовывать водородные связи с молекулами мезоионных соединений, то, по-видимому, можно предположить, что изменения в спектрах поглощения растворов тиазоло [3,2-а] пиримидиний-3-оксидов в этиленгликоле, уксусной кислоте, метаноле, этаноле и хлороформе обусловлены не столько полярными взаимодействиями с молекулами растворителя, сколько образованием водородных связей (в уксусной кислоте может в значительной степени происходить протонирование мезоионных соединений). При исключении из рассмотрения указанных растворителей между величинами ν и E_T достигается удовлетворительная линейная зависимость, например, для соединения V коэффициент корреляции равен 0,96, в то время как с учетом всех растворителей — всего лишь 0,78, а с исключением только уксусной кислоты (наиболее сильно отличающейся от линейной зависимости) — 0,81.

С точки зрения полярных взаимодействий сольватохромную мезоионных соединений можно представить следующим образом. Основное состояние молекулы 2-фенилтиазоло [3,2-а] пиримидиний-3-оксида (V), как показано выше, приближается к мезомерной структуре А, у которой положительный и отрицательный заряды локализованы преимущественно на атомах азота и кислорода соответственно. Полярные взаимодействия, как и в молекулах катионных несимметричных полиметиновых красителей [5], по-видимому, будут еще в большей степени стабилизировать эту структуру, а следовательно, и понижать энергию основного состояния сильнее, чем возбужденного. Поэтому увеличение полярности

среды должно приводить к повышению окраски растворов тиазолопиримидинийоксидов. Причем, чем больше основное состояние молекулы будет приближаться к указанной выше структуре, тем более сильную сольватохромную они будут испытывать. Действительно, окраска соединения I, содержащего в положениях 5 и 7 электронодонорные заместители, стабилизирующие эту структуру, изменяется в более широких пределах, чем у соединений V и IX.

Таким образом, положение и форму полос поглощения растворов тиазоло[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксидов можно закономерно изменять либо введением в положения 5, 7 их молекул заместителей различной электронной природы, либо, не изменяя химического строения исследуемых соединений, подбирать соответствующие растворители.

Моменты полос поглощения соединений I—X определены на основании их спектров поглощения, измеренных на спектрофотометре СФ-4А по методике [2]. Математическая обработка спектров по методу моментов осуществлена по программе [6]. Кривые поглощения промерены на 1,3—1,5 порядка по интенсивности. Численные значения в табл. 1 приведены с точностью, соответствующей глубине промеров спектров поглощения этих соединений. Используемые в работе растворители очищены по методикам [5, 7].

1. Мезоионные соединения с мостиковым атомом азота. 5. π -электронное строение производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксида / Г. Г. Дядюша, Н. Н. Романов, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев.—Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 12, с. 1618—1623.
2. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А. Применение метода моментов для изучения электронных спектров органических красителей.—Журн. прикл. спектроскопии, 1979, 30, № 6, с. 1037—1042.
3. Химическое строение и форма полос поглощения пирилоцианиновых красителей / А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко, М. А. Кудинова и др.—Теорет. и эксперим. химия, 1977, 13, № 6, с. 828—831.
4. Райхарт Х. Растворители в органической химии.—Л.: Химия, 1973.—150 с.
5. Сольватохромия несимметричных пирило-4-цианинов и их гетероаналогов / Г. Г. Дядюша, А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко и др.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 11, с. 1186—1193.
6. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А. Математическая обработка электронных спектров по методу моментов.—В кн.: Сборник аннотаций программ для молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Изд-во Новосибирского ИОХ СО АН СССР, 1977, с. 22—23.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.—М.: Мир, 1976.—541 с.

Институт органической химии
АН УССР, Киев

Поступила
17.08.82

УДК 547.539.1+547.22

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА С ХЛОРИДАМИ АРИЛРТУТИ

В. И. Попов, Н. В. Кондратенко, А. Хаас

Трифторметилсульфенилхлорид является удобным агентом для синтеза фторорганических соединений, содержащих трифторметилтиогруппу [1]. В тех случаях, когда в молекулах ароматических и гетероциклических соединений присутствуют группы или атомы, облегчающие атаку электрофила, введение трифторметилтиогруппы при помощи CF_3SCl протекает весьма селективно; такие реакции могут представлять определенную препаративную ценность [2]. При отсутствии активирующих заместителей в бензольном кольце действие CF_3SCl менее избирательно. В этом случае для синтеза ароматических трифторметилтиопроизводных более удобным является взаимодействие арилодидов с CF_3SCu [3] или применение реакции ион-радикального перфторалкилирования [4]. Селективное введение трифторметилтиогруппы в ароматическое кольцо с помощью CF_3SCl иногда удается провести и при действии