

УДК 541.49+547.898.07

## УСПЕХИ ХИМИИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ

*Воронков М. Г., Кнутов В. И.*

Систематизированы и обобщены данные по методам синтеза и строению макрогетероциклических сульфидов, а также их комплексов с ионами щелочных и переходных металлов.

Библиография — 185 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1484
II. Макрогетеромоноциклические сульфиды	1485
III. Тиа- и политиациклофаны	1497
IV. Макрогетероциклические ди- и полисульфиды	1507
V. Макрогетеродициклические и макрогетеротрициклические сульфиды	1510

## I. ВВЕДЕНИЕ

Химия макроциклических соединений возникла более полувека тому назад в результате исследований Ружички, осуществившего синтез макроциклических кетонов с целью выявления природы действующего начала душистых веществ с запахом мускуса [1, 2]. Дальнейшему развитию этой области органической химии способствовали выполненные в 1930—1960 гг. фундаментальные работы Циглера [3—7], Хэнсли [8], Прелога [9], Штоля [10, 11], Шемякина [12—14] и других [15—18].

В настоящее время химия макроциклических соединений развивается весьма интенсивно. Это обусловлено недавно обнаруженными широкими возможностями использования макроциклов не только в химической практике, но и в биологии, медицине, технике [19—21]. Большое внимание привлекли синтезы катенанов и ротаксанов, краун-эфиров и криптанов, циклофанов, анса-соединений, аннуленов и т. д.

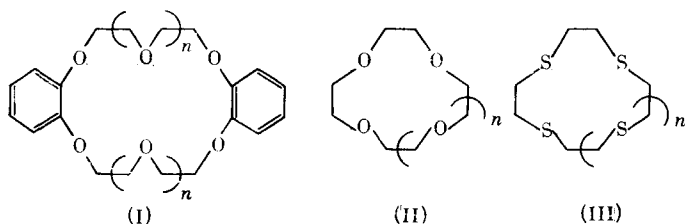
Особое место в химии макроциклов занимают макрогетероциклические соединения — краун-эфиры, криптанты и подобные вещества, изучение которых тесно связано с открытием природных макрогетероциклических соединений. При исследовании природных макрогетероциклов — пептидов, депсипептидов, депсидов — обнаружена их способность образовывать стабильные комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов и переносить эти катионы через природные и синтетические мембраны. Такие соединения получили название мембрано-активных комплексонов или ионофоров [19]. Развитие химии синтетических макрогетероциклических комплексонов связано с возможностью получения соединений, которые по своим свойствам аналогичны природным макрогетероциклам. Их можно рассматривать как упрощенные модели природных макрогетероциклических ионофоров. Отдельные представители синтетических макрогетероциклов получены различными группами исследователей [22—27]. Однако стимулом к интенсивному развитию химии макрогетероциклов послужили исследования Педерсена, посвященные синтезу и изучению комплексообразования макрогетероциклических полиэфиров с солями щелочных и щелочноземельных металлов [28]. Об интенсивном развитии химии макрогетероциклов свидетельствуют вышедшие за последние годы монографии [19—21, 29, 30] и обзоры как общего характера [31], так и посвященные отдельным классам макрогетероциклов: простым эфирам [32], сложным эфирам [33], аминам [34], сульфидам [35], гетероциклофанам [36] и другим соединениям подобного типа [37—40].

В настоящем обзоре рассмотрены работы по серусодержащим макрогетероциклическим соединениям, опубликованные в 1974—1980 гг. (исследованиям, выполненным ранее, посвящен обзор [35]).

## II. МАКРОГЕТЕРОМОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

### 1. Макрополиетиамоноцикланы

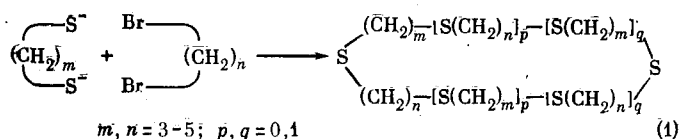
В 1967 г. Педерсен синтезировал ароматические макрогетероциклические полиэферы (I) и назвал их краун-эфирами [28]. Он обнаружил, что эти соединения образуют устойчивые комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония и серебра. Краун-эфиры получают конденсацией 1,2-диоксиаренов с соответствующими  $\alpha, \omega$ -дихлорпроизводными в кипящем *n*-бутаноле в присутствии гидроксидов щелочных металлов; выходы в отдельных случаях достигают 62%.



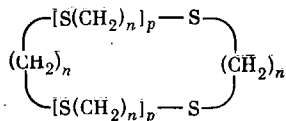
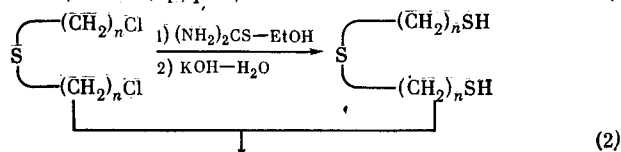
Вместо дихлоридов могут быть использованы дитиоильные производные; из них получены гетероциклические полиэферы типа (II) с выходом 45% [41—43, 57]. Высокие выходы краун-эфиров объясняются «темплейтным» эффектом, возникающим при координации ионов щелочных металлов с атомами кислорода в процессе циклизации полиэфира.

Макрополиетиамоноцикланы (III) в аналогичных условиях образуются лишь с незначительным выходом (менее 2%) [44]. Это обусловлено отсутствием «темплейтного» эффекта из-за слабого сродства атомов серы к ионам щелочных металлов [45]. Использование высокого разбавления реакционной смеси позволило усовершенствовать метод получения макрополиетиамоноцикланов [45, 46]. Предложенные методики (см. схему 1) позволяют синтезировать макрополиетиамоноцикланы с выходом до 35% (табл. 1).

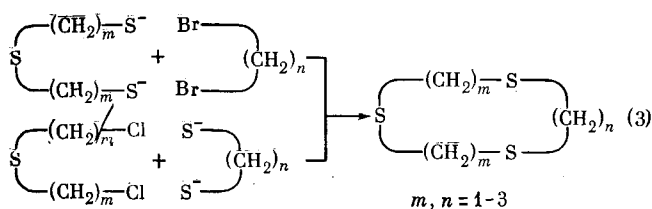
Схема 1



$m, n = 3-5; p, q = 0, 1$

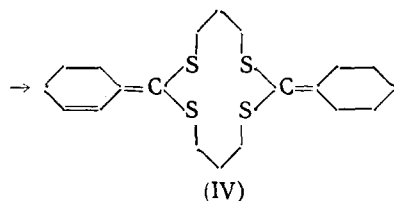


$n = 2-4; p = 1, 3$

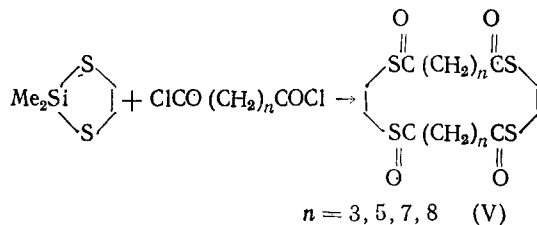


$m, n = 1-3$





Для синтеза макрогетероциклических тиолактонов (V) использовано взаимодействие высокореакционноспособного 2,2-диметил-2-сила-1,3-ди-тиаацетопентана с дихлорангидридами дикарбоновых кислот [57, 58]:



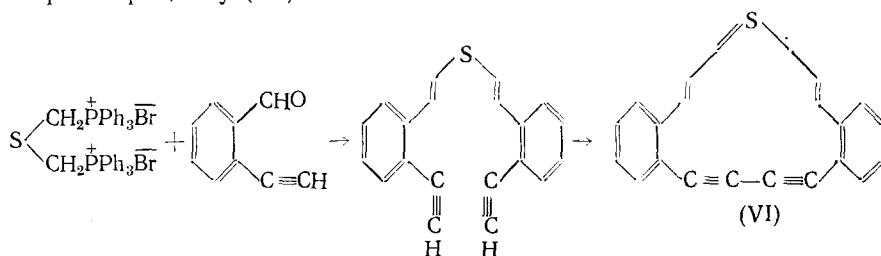
Несколько серусодержащих аннуленов получено реакцией окислительного сочетания диацетиленовых сульфидов [60, 61]. Взаимодействием дибромид бис[ (трифенилфосфонно) метил]сульфида с *o*-этинилбен-зальдегидом синтезировано соответствующее диацетиленовое производ-

ТАБЛИЦА 1

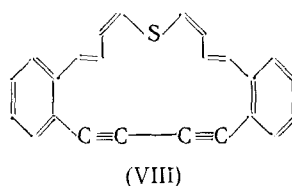
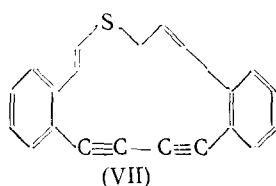
Макрополитиамонокланы

Соединение	$n$	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	5 6	81—82,5 77—78	0,8 1,4	[45] [45]
	3 4 5 6	57,5—59 31—32 33—33,5 30—32	19,5 3,9 5,3 3,9	[45, 49—51] [45, 51] [45] [45]
III	1 2 3	224—225 97,5—99 91—93	6,3 11,0 35,0	[45, 46, 49, 50] [45, 46, 49, 50] [45, 55]
	1 3 5	121—122,5 64—65 —	22,1 9,7 —	[45, 49—51, 53, 55] [45, 49] [53, 54]
	3 4 5 6	29—30 67—70 36,5—38 56—59,5	15,1 1,7 6,8 3,2	[45] [45] [45] [45]

ное, окисление которого в присутствии ацетата меди в пиридине приводит к макрогетероциклу (VI):

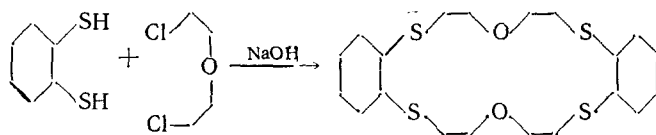


Аналогично получены соединения (VII) и (VIII).



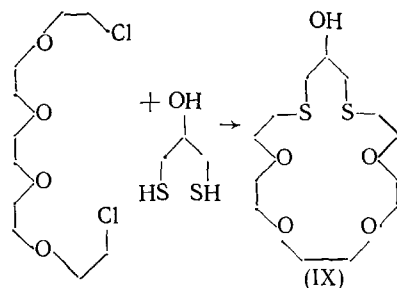
## 2. Макрооксатиацикланы

Краун-эфиры, содержащие в кольце атомы серы наряду с атомами кислорода, впервые синтезировал Педерсен [59, 62]. Он также показал, что при замене атомов О на атомы S ослабляются комплексообразующие свойства краун-эфиров по отношению к ионам калия или натрия и, наоборот, упрочняются комплексы с ионом серебра. Тиакраун-эфиры получены конденсацией ароматических 1,2-дитиолов или *o*-меркаптофенола с алифатическими  $\alpha,\omega$ -дигалогенпроизводными. Может также быть использована реакция *o*-дигалогенаренов с алифатическими  $\alpha,\omega$ -дитиолами. Аналогично ароматическим 1,2-дитиолам реагирует *транс*-1,2-циклогександитиол с  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтиловым эфиром, образуя 2,8,15,21-тетратиа-5,18-диоксатрицикло[20,4,0,0<sup>9,14</sup>]гексакозан.



Синтезированные тиакраун-эфиры представлены в табл. 2 [62].

Для синтеза тиакраун-эфиров использована и реакция алифатических  $\alpha,\omega$ -дитиолов с дихлоргидринами (табл. 3) [63]. Например, макрогетероцикл (IX) получен (с выходом 8%) взаимодействием 1,14-дихлор-3,6,9,12-тетраоксатетрадекана с 1,3-димеркапто-2-пропанолом:



Получено более двадцати тиакраун-эфиров, содержащих в кольце сложноэфирные группы [64—68]. Серусодержащие макрогетероциклические ди- и тетраоксоэфиры синтезированы взаимодействием олигоэтиленгликолей или дитиолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в условиях высокого разбавления (табл. 3). При этом использованы

ТАБЛИЦА 2

## Тиакраун-эфиры

Соединение	Т. пл., °С	Выход, %
	92	34
	91	1,0
	*	56
	*	30
	150—153	3,0
	143—144	15
	113,5	5,0
	147	6,0

\* Маслообразное состояние.

дихлорангидриды щавелевой, малоновой, янтарной и 3-тиаглутаровой кислот, например:

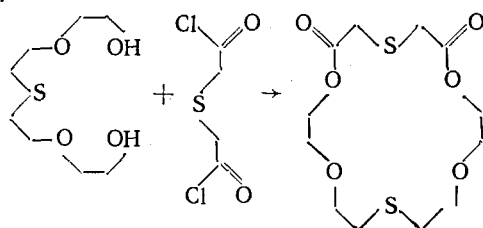


ТАБЛИЦА 3

## Серусодержащие ди- и тетраоксокраун-эфиры

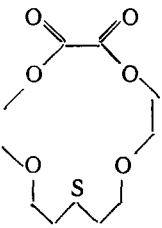
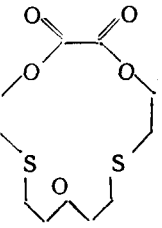
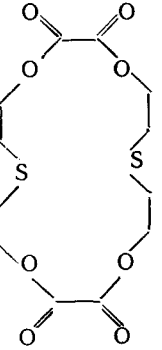
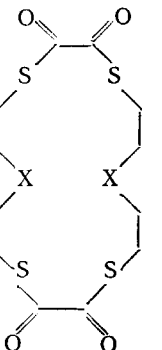
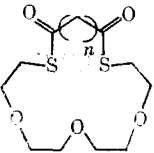
Соединение	n	X	T, пл., °C	Выход, %	Ссылки
	—	—	88—90	5,7	[67]
	—	—	45	7,7	[67]
	—	—	195—203	14	[67]
	—	O	207—210	67	[67]
	—	S	108—109	62	[67]
	1	—	*	—	[64]
	2	—	*	—	[64]

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Соединение	n	X	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	1	—	*	85	[64]
	2	—	*	80	[64]
	1	H	93,5—94,5	4,8	[65]
	2	H	85,5—86,5	2,3	[65]
	3	H	43,5—44,5	20	[65]
	1	Et	96,5—97,5	6	[68]
	2	Et	121,5—122,5	20	[68]
	—	O	113,5—115	35	[65]
	—	S	106—107	11	[65]
	—	O	36—36,5	20	[65]
	—	S	*	31	[65]

\* Маслообразное состояние.

Интерес к макролактонам прежде всего был вызван возможностью их использования в парфюмерии в качестве душистых веществ [33]. В настоящее время в связи с открытием природного макроциклического антибиотика валиномицина, содержащего в кольце карбонильные группы и проявляющего уникальные комплексообразующие свойства по отношению к ионам щелочных металлов [19], эти соединения привлекли к себе внимание в качестве комплексообразователей. Оказалось, что они обладают высокой комплексообразующей активностью по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов. Серусодержащие макротетрациклы данного типа образуют комплексы с ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  [69—72].

Реакция диэтиленгликоля или β-тиодигликоля с хлористым тионилом ведет к образованию средних гетероциклов (X) и макротетрациклов (XI) [73]:

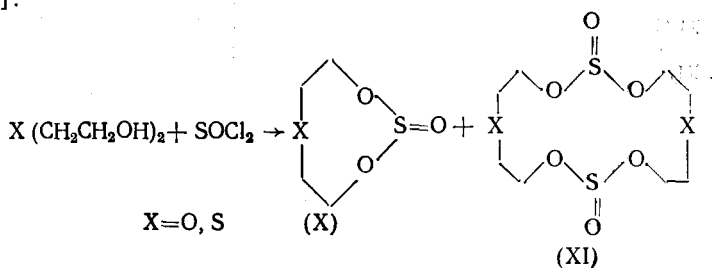
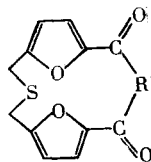




ТАБЛИЦА 4

Макрогетероциклические производные дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты

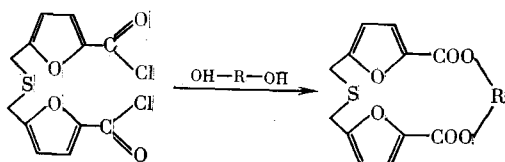


R	Т. пл., °С	Выход, %	Ссылки
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	157—158	16	[74]
$[\text{O}(\text{CH}_2)_2]_3\text{O}$	212—214	54	[74]
$[\text{O}(\text{CH}_2)_2]_4\text{O}$	190—191	13	[74]
$[\text{O}(\text{CH}_2)_2]_5\text{O}$	215—217	28	[74]
$[\text{O}(\text{CH}_2)_2]_6\text{O}$	218—219	36	[74]
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	200—201	57	[74]
<i>о</i> - $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$	46—48	77	[74]
<i>м</i> - $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$	69—70	30	[74]
<i>п</i> - $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$	66—68	11	[74]
$\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$	218—220	29	[74]
<i>цис</i> - $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}$	192—193	70	[74]
<i>транс</i> - $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}$	185—186	30	[74]
$\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}$	216—218	60	[74]
$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}$	212—213	45	[74]
$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}$	185—186	53	[74]
$\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{O}$	205—206	50	[74]
$\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	214—215	65	[74]
$\text{OCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{O}$	216—217	52	[74]
$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{O}$	218—220	37	[74]
	310—312	57	[87]
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	218—220	43	[87]
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	220—221	36	[87]
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}$	217—218	12	[87]
<i>транс</i> - $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCHCH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	223—224	40	[87]
<i>транс</i> - $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	210—211	32	[87]
$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	210—212	50	[86]
$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$	72—73	22	[86]
$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$	87—88	50	[86]
<i>о</i> - $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$	197—198	97	[86]
<i>м</i> - $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$	204—205	80	[86]
<i>п</i> - $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}$	224—225	91	[86]
$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	45—46	93	[86]
NPh	184—185	97	[86]
	88—89	62	[86]
	230—231	53	[87]
	218—219	69	[87]

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

R	Т. пл., °С	Выход, %	Ссылки
	225—227	83	[87]

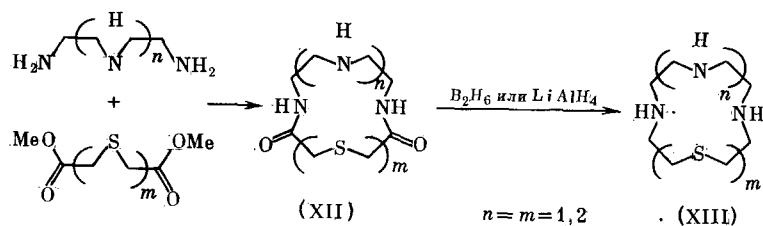
Синтезирован ряд серусодержащих макрогетероциклов с использованием дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты как ключевого реагента [74]. В качестве второго реагента применялись самые разнообразные диолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, моно- и триэтиленгликоль, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, пропан-1,2-диол, 2,4-диметил-3-окса-1,5-пентадиол, *цис*- или *транс*-2-бутен-1,4-диол, 2-бутин-1,4-диол), а также 1,2-этандитиол (табл. 4):



Реакцию проводят в присутствии гидрида лития в диметилформамиде при длительном кипячении (20 ч); выходы макрогетероциклов 11—77%.

### 3. Макротиаазацикланы

Общий метод синтеза макротиаазацикланов основан на аминоллизе доступных диметилowych эфиров тиаалкан- $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот полиэтиленполиаминами и дальнейшем восстановлении полученных макрогетероциклических амидов [75]:



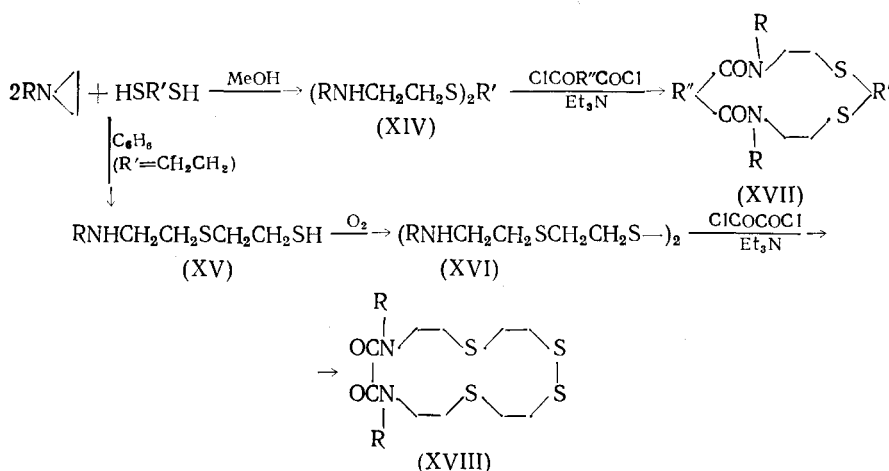
Серусодержащие макрогетероциклические диамины (XII) получены с выходами 15,4—40,9% нагреванием реагентов в течение трех—семи дней без применения высокого разбавления и защиты вторичной аминогруппы. Успешная циклизация протекает благодаря разной реакционной способности групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}$  в исходных полиэтиленполиамидах. Восстановление макроциклических диамидов может быть осуществлено алюмогидридом лития или дибораном в тетрагидрофуране с выходами соответствующих макротиаазацикланов (XIII), равными 60—80%.

В последние годы все чаще появляются сведения о синтезе макрогетероциклов, содержащих у атомов азота или углерода алкильные, аралкильные или функциональные группы [32, 40]. Такие соединения использовались для образования комплексов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, изучения кинетики комплексообразования, транспорта ионов через природные и синтетические мембраны, катализа межфазового переноса. На основе функционально-замещенных макрогетеро-

циклов синтезированы криптанды и их полимакрогетероциклические аналоги. Макрогетероциклы с функциональными группами исследовались в качестве биологически-активных веществ. Имобилизованные на полимерных материалах, такие гетероциклы используются как новые гетерогенные катализаторы. Наконец, эти макрогетероциклы могут быть применены в качестве реакционноспособных реагентов в органическом синтезе.

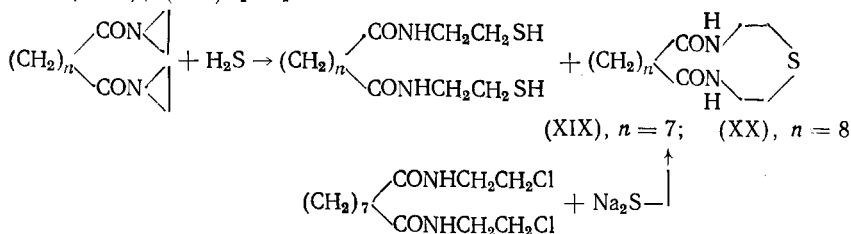
Авторами работ [76—80] найден новый подход к синтезу аралкил- и функционально-замещенных открыто-цепных и макрогетероциклических диаминов. Получение N-замещенных открыто-цепных диаминов основано на реакции N-замещенных азиридинов с  $\alpha,\omega$ -дитиолами. При  $60^\circ$  в метаноле  $\alpha,\omega$ -дитиолы реагируют с двумя молями азиридина, образуя открыто-цепные диамины (XIV). Аналогичная реакция в среде апротонного растворителя, например, бензола, приводит к моноаддуктам (XV), которые окисляются кислородом воздуха в соответствующие дисульфиды (XVI) (схема 2):

Схема 2



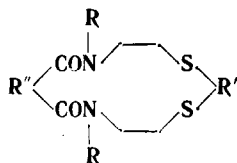
С целью синтеза макрогетероциклических соединений, содержащих у атомов азота аралкильные и функциональные группы, изучена циклизация диаминов (XIV) и (XVI) с дихлорангидридами дикарбоновых кислот. Реакция проводится в сухом бензоле в условиях высокого разбавления. Полученные N-незамещенные макрогетероциклы, а также макрогетероциклические соединения (XVII), (XVIII), содержащие фенэтильные, карбметоксиэтильные, цианоэтильные группы представлены в табл. 5.

При реакции бис-N-этиленамидов азелаиновой и себаценовой кислот с избытком сероводорода наряду с бис( $\beta$ -меркаптоэтил)диамидами соответствующих дикарбоновых кислот выделены и макроциклические сульфиды (XIX), (XX) [81]:



Макроциклические соединения, по-видимому, являются продуктами внутримолекулярного раскрытия азиридиновых колец меркаптогруппой в промежуточных N,N-этилен-N'-( $\beta$ -меркаптоэтил)диамидах азелаиновой и себаценовой кислот. Циклический сульфид (XIX) синтезирован также взаимодействием бис( $\beta$ -хлорэтил)диамида азелаиновой кислоты с сульфидом натрия.

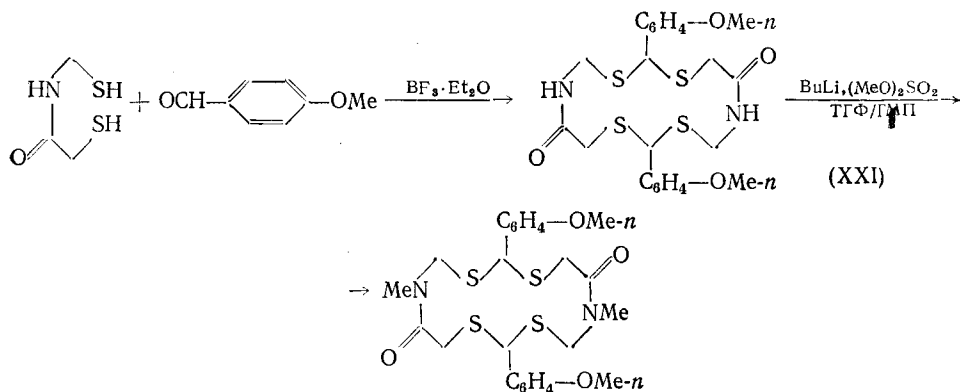
## Серусодержащие макрогетероциклические диамиды



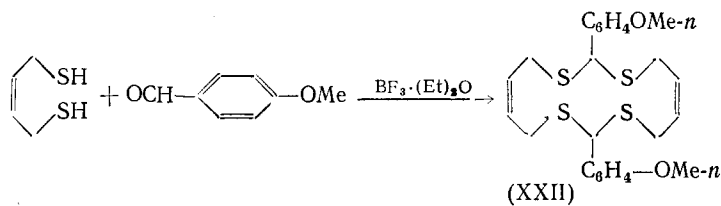
R	R'	R''	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	170—171	65	[80]
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	134—135	70	[80]
MeOCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	105—107	68	[80]
NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	184—185	70	[80]
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	181—182	66	[76—78]
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	190—191	70	[80]
MeOCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	*	70	[76—78]
NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	*	70	[80]
H		<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	135—136	50	[79]
MeOCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72—73	55	[79, 80]
MeOCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	*	60	[80]
H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	135	80	[76—78]
MeOCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	*	60	[80]

\* Маслообразное состояние.

Реакция N-(меркаптометил)амида тиогликолевой кислоты с анисовым альдегидом приводит к образованию макроцикла (XXI) [82]:

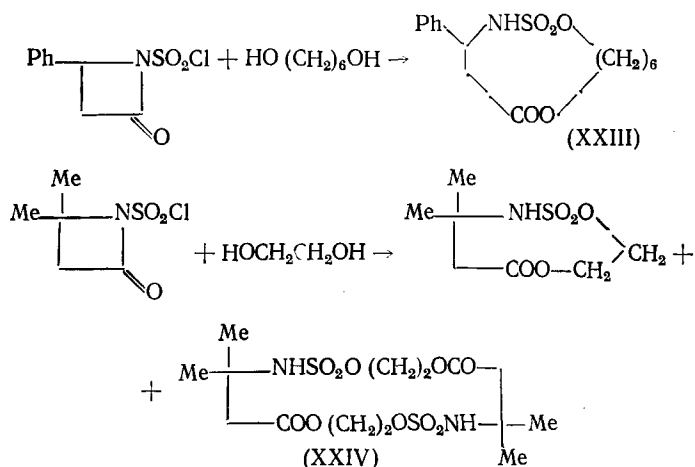


Аналогично, взаимодействием 1,4-димеркапто-2-бутена с анисовым альдегидом получен макрогетероцикл (XXII):

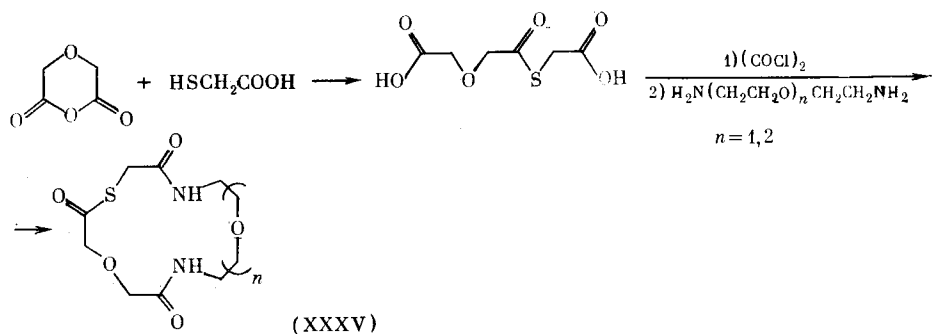


#### 4. Макрооксатиазацикланы

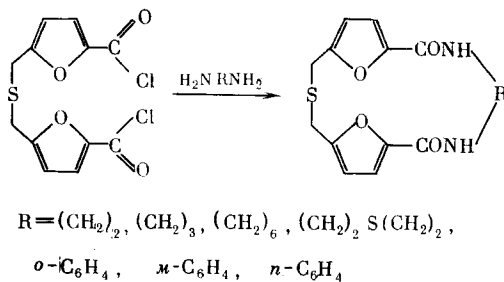
Реакция N-хлорсульфонил-β-лактамов с гликолями приводит к образованию новых макрогетероциклов (XXIII), (XXIV) [83, 84]:

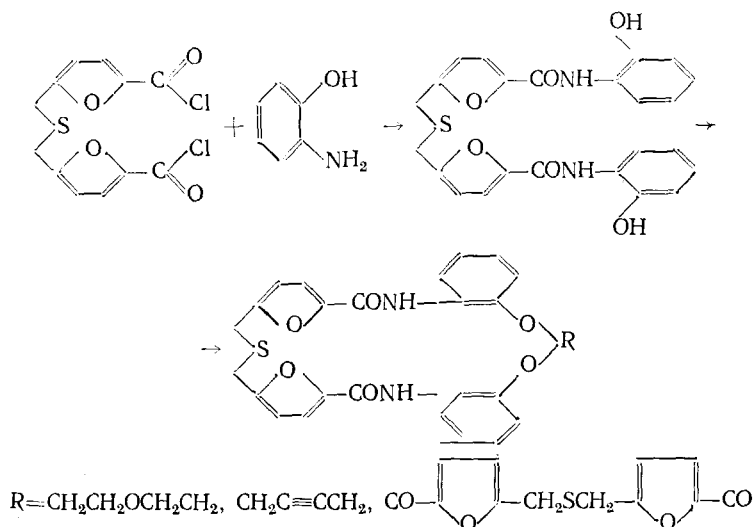


Кислород- и азотсодержащие макрогетероциклические сульфиды синтезированы на основе 5-оксо-3-окса-6-тиагександикарбоновой кислоты, являющейся продуктом взаимодействия ангидрида дигликолевой кислоты с тиогликолевой кислотой [85]. Полученная дикислота превращена под действием оксалилхлорида в соответствующий дихлорангидрид, который при реакции с 3-окса-1,5-диаминопентаном или 3,6-диокса-1,8-диаминооктаном в условиях высокого разбавления образует макрогетероциклы (XXXV), с выходом 30—35%:



Аналогичным образом с более высокими выходами получены макрогетероциклические амиды при использовании дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты и алифатических или ароматических диаминов (табл. 4) [86].





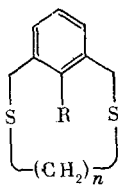
Реакция дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты с *o*-аминофенолом приводит к соответствующему диамиду, который далее при взаимодействии с дихлоридами (кипячение в присутствии гидроокиси калия в течение 25—30 ч) образует серусодержащие макрогетероциклы с выходами 53—83% (см. табл. 4) [87].

### III. ТИА- И ПОЛИТИАЦИКЛОФАНЫ

#### 1. Серусодержащие циклофаны

К циклофанам относят циклические соединения, содержащие одно или несколько бензольных колец, соединенных полиметиленовыми мостиками в *орто*-, *мета*- или *пара*-положениях. Интерес к таким соединениям возник в связи с возможностью изучения стерического взаимодействия заместителей, трансаннулярных эффектов, зависимости барьера вращения бензольных ядер от длины метиленового мостика и т. д.

Осуществлен синтез большого ряда дитиациклофанов (XXVI), содержащих в каждом алифатическом мостике от 3 до 12 метиленовых групп, включающих самые разнообразные интрааннулярные заместители в бензольном кольце (табл. 6).



(XXVI)

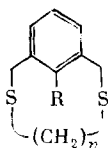
$n=3-12$ ;  $R=Ph, I,$

$NH_2, NO_2, OH, OMe,$

$SMe, SOMe, SO_2Me$

Получены также циклофаны с атомами кислорода и серы в полиметиленовых мостиках [88—91, 111, 117]. Методом ЯМР показано, что пространственные требования группы  $NO_2$  в этих макроциклических соединениях несколько меньше, чем группы  $Me$ . Группы  $CO_2Me$  и  $SO_2Me$  более объемисты, нежели  $NO_2$  и  $SMe$ , но группа  $SMe$  превосходит по объему группу  $OMe$ . Группа  $SOMe$  занимает промежуточное положение между группами  $SO_2Me$  и  $SMe$ ; группа  $NH_2$  по объему близка к гидроксильной. Оба эти заместителя ( $NH_2$  и  $OH$ ) объемистее ароматически связанного атома фтора, но заметно меньше, чем атом хлора или группы  $SMe$  и  $NO_2$ . Общие пространственные требования для ароматически связанно-

## Дитиаметациклофаны

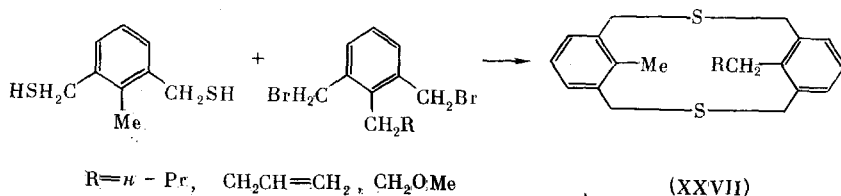


n	R	Т. пл., °С	Выход, %	Ссылки	n	R	Т. пл., °С	Выход, %	Ссылки
3	NO <sub>2</sub>	145—148	4	[88]	8	CO <sub>2</sub> Me	80—82	34	[88]
4	NO <sub>2</sub>	102	45	[88]	9	CO <sub>2</sub> Me	*	39	[88]
5	NO <sub>2</sub>	97	21	[88]	10	CO <sub>2</sub> Me	*	57	[88]
6	NO <sub>2</sub>	116	42	[88]	11	CO <sub>2</sub> Me	*	46	[88]
7	NO <sub>2</sub>	94	20	[88]	12	CO <sub>2</sub> Me	*	49	[88]
8	NO <sub>2</sub>	80	48	[88]	4	SMe	100—103	3	[88]
9	NO <sub>2</sub>	41—43	13	[88]	6	SMe	101—104	15	[88]
10	NO <sub>2</sub>	78—80	2	[88]	8	SMe	*	44	[88]
8	I	44—47	17	[91]	9	SMe	*	53	[88]
9	I	<20	9	[91]	10	SMe	*	38	[88]
10	I	<20	11	[91]	4	SOMe	154—156	29	[89]
6	OH	113—114	4	[91]	6	SOMe	148—150	38	[89]
7	OH	108—110	5	[91]	8	SOMe	128—130	19	[89]
4	NH <sub>2</sub>	94—95	39	[91]	9	SOMe	124—125	37	[89]
5	NH <sub>2</sub>	76—77	56	[91]	10	SOMe	112—114	22	[89]
6	NH <sub>2</sub>	79—80	67	[91]	11	SOMe	97—100	11	[89]
7	NH <sub>2</sub>	77—78	60	[91]	4	SO <sub>2</sub> Me	144—147	5	[88]
8	NH <sub>2</sub>	42—44	55	[91]	6	SO <sub>2</sub> Me	118—120	29	[88]
9	NH <sub>2</sub>	<—16	73	[91]	8	SO <sub>2</sub> Me	177—180	11	[88]
6	NHAc	161—164	60	[91]	10	SO <sub>2</sub> Me	154—156	10	[88]
8	NHAc	110	98	[91]	11	SO <sub>2</sub> Me	128—130	19	[88]
9	NHAc	90—91	89	[91]	12	SO <sub>2</sub> Me	80—82	18	[88]
8	N(Ac) <sub>2</sub>	126	94	[91]	4	Ph	133—134	22	[88]
9	N(Ac) <sub>2</sub>	110—111	96	[91]	5	Ph	109—110	23	[88]
6	CO <sub>2</sub> Me	102—103	30	[88]	6	Ph	126—127	9	[88]
					7	Ph	*	22	[88]
					8	Ph	62—64	18	[88]
					10	Ph	44—46	11	[88]
					12	Ph	*	11	[88]

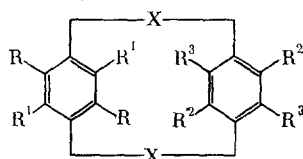
\* Маслообразное состояние.

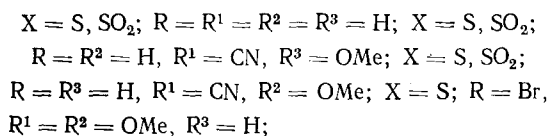
го атома иода больше, чем для атомов хлора или брома, но сравнимы с группой SMe [88—91].

Синтезированы дитиаметациклофаны, содержащие в бензольном кольце интрааннулярные алкильные, алкенильные и алкоксильные группы [92, 93]. Они получены взаимодействием 2,6-бис(меркаптометил)толуола с 2,6-бис(бромметил)замещенными бензолами; выходы макрогетероциклов (XXVII) составляют 53—80%:

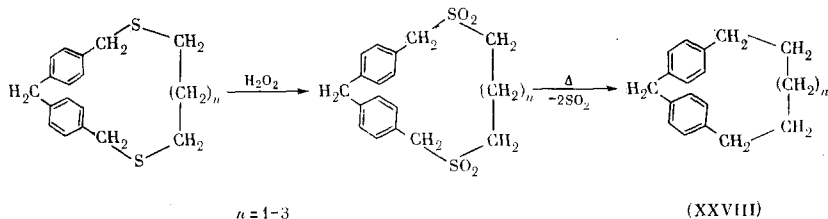


Дитиапарациклофаны, содержащие в бензольных кольцах атомы брома, метоксильные или нитрильные группы, синтезированы при взаимодействии соответствующих 1,4-бис(меркаптометил)бензолов с 1,4-бис(бромметил)бензолами [94, 95].





В последние годы для синтеза циклофанов широко применяется пиролиз циклических сульфонов. Этим путем осуществлен синтез стерически затрудненных парациклофанов (XXVIII) [96]:



Получен ряд циклофанов, содержащих в своей молекуле два или три бензольных кольца [97—101]. Основным способом синтеза исходных ди-тиациклофанов является реакция соответствующих дибромидов с ди-тиолами (табл. 7):

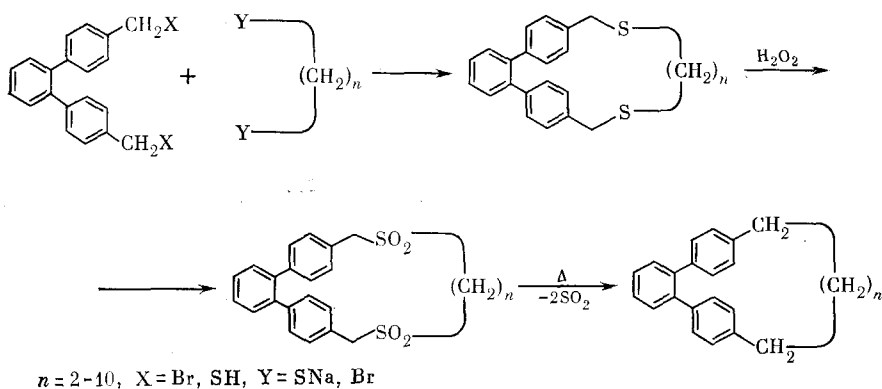
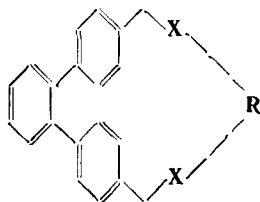


ТАБЛИЦА 7

Дитиатрифениленофаны [98]



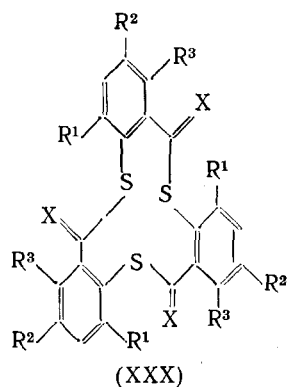
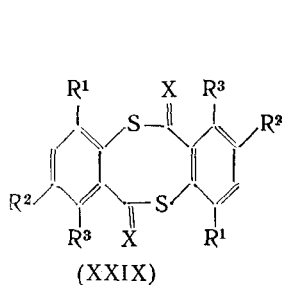
R	Т. пл., °С	Выход, %	Т. пл., °С	Выход, %
	X=S		X=SO <sub>2</sub>	
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	157—159	14	297—299	90
CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	117—118	19	232—234	60
CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	110—112	7	235—238	87
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	110—111	9	—	—
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	—	330—332	80
o-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	192—195	12	355*	80
m-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	175—177	17	323—324	73
2-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> -6	190—193	9	295*	74
2-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(Me <sub>3</sub> -1,3,5)CH <sub>2</sub> -6	241—242	19	350*	80
n-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	172—175	17	337—338	82

\* Температура разложения.



Аналогичный метод использован для получения дитиабифенилофанов [102—105], дитиабифенилнафталинофанов [123—131], дитиафенантренофанов, дитиафенантренонафталинофанов [136—138] (табл. 8).

Гомоциклизация *o*-меркаптобензилхлорида при действии гидроокиси натрия, а также метилзамещенных *o*-меркаптобензойных кислот под влиянием  $P_4O_{10}$  в условиях высокого разбавления протекает с образованием как среднециклических дитиаортоциклофанов (XXIX), так и макроциклических тритиаортоциклофанов (XXX) (выход 6,4—10%) [107, 116, 122].

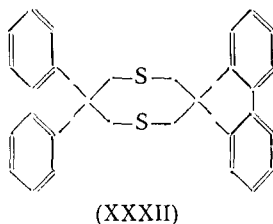
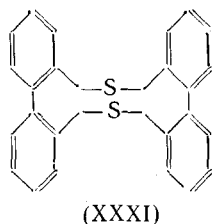


$X = H_2, R^1 = R^2 = R^3 = H; X = O, R^1 = Me, R^2 = R^3 = H;$

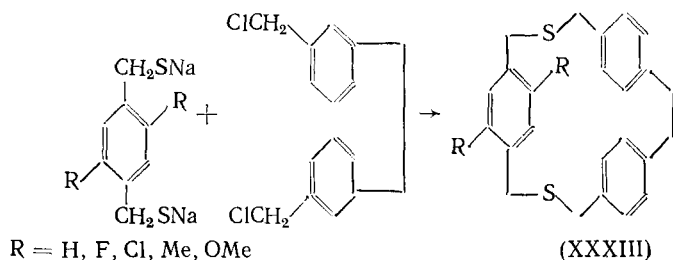
$X = O, R^1 = R^3 = H, R^2 = Me;$

$X = O, R^1 = R^2 = H, R^3 = Me; X = O, R^1 = R^3 = Me, R^2 = H.$

Циклоконденсация  $(o\text{-BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$  с  $(o\text{-HSCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$  приводит к образованию смеси серусодержащих макрогетероциклов (XXXI) и (XXXII) [108]:



С целью изучения эффектов внутреннего вращения бензольных колец в макроциклофанах получены дитиа-трис-парацicloфаны (XXXIII) с различными заместителями в *para*-положении бензольного кольца [109]:

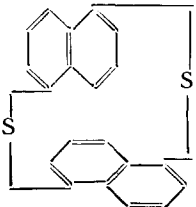
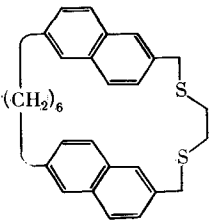
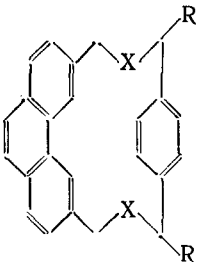
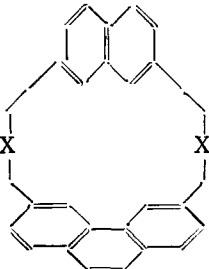


Для их синтеза использовалась реакция дитиолятов натрия с 1,2-бис(4-хлорметилфенил)этаном в бензольно-спиртовом растворе в условиях высокого разбавления; выходы дитиацicloфанов (XXXIII) составляют 15—55%.

## Серусодержащие бифенило-, нафталино- и антраценофаны

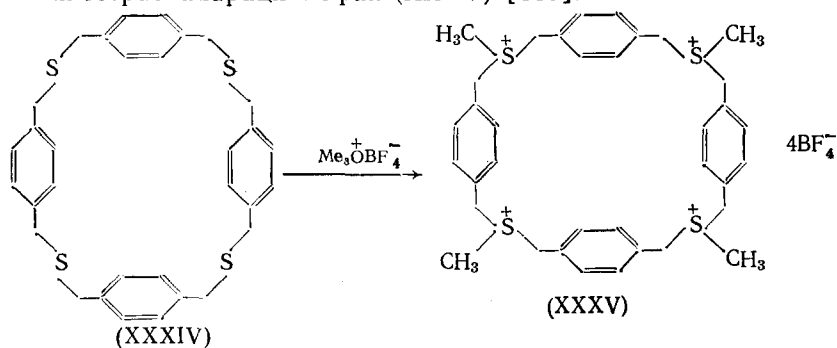
Соединение	X	R	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	S S SO <sub>2</sub>	H Me H	213—215 180—181 >300	49 63 100	[102] [102] [102]
	S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>2</sub>	— — —	234—235 >300 >350	49 — —	[103, 123] [103, 123] [103]
	S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>2</sub>	— — —	266—268 >300 >300	74 — —	[104] [104] [104]
	S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>2</sub>	— — —	249—251 205—207* 320	73 ~100 95	[105] [105] [105]
	S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>2</sub>	— — —	240—244 >210 >300	— 93 89	[124, 137] [124] [124]
	S S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup> + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>2</sub>	H Me H Me H	239—241 245—246 >340 >360 >340	50 55 ~100 ~100 97	[125, 126] [125, 126] [125, 126] [125, 126] [125]

ТАБЛИЦА 8 (окончание)

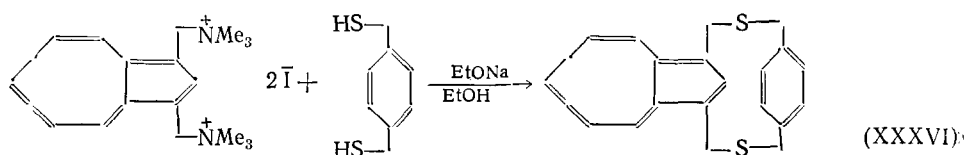
Соединение	X	R	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	—	—	281—283	6	[129]
	—	—	190—192	56	[131]
	S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>2</sub> S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H H H Me Me	248—250 >300 >300 208—210 300*	52 ~100 26 36 90	[136, 137] [137] [137] [137] [137]
	S + SMeBF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	— —	249—250 >300	60 94	[138] [138]

\* Температура разложения.

При действии  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  на тетрасульфид (XXXIV) выделен водорастворимый тетратиапарациклофан (XXXV) [110].

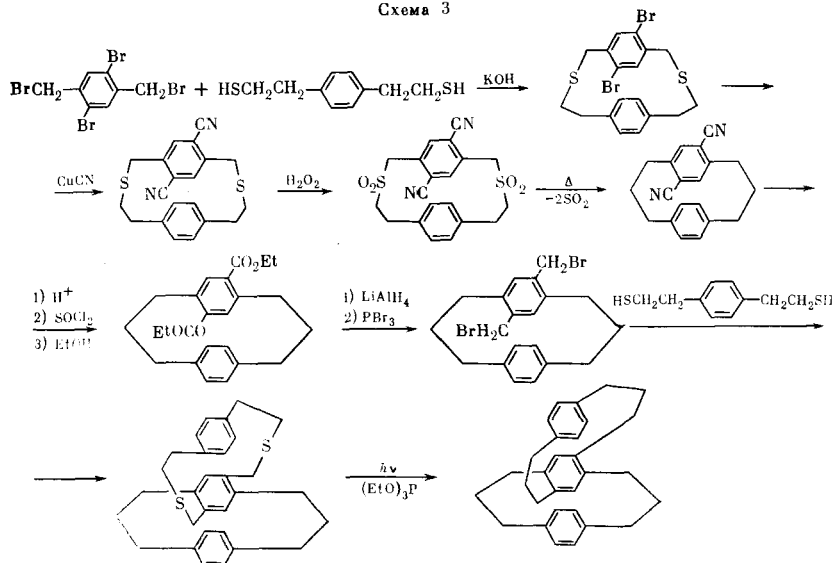


С использованием техники высокого разбавления синтезирован дитиаазуленопарациклофан (XXXVI) взаимодействием диiodида 1,3-бис(триметиламмонийметил)азулена с 1,4-бис(меркаптометил)бензолом (выход, 40%): [114]:

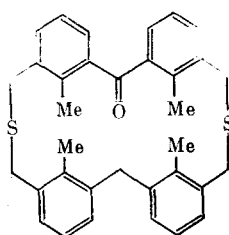


Двухслойные и трехслойные циклофаны получены с целью изучения трансаннулярного взаимодействия между  $\pi$ -электронами бензольных колец [106, 112, 113, 118—120, 149]. Метод их синтеза основан на пиролизе бис-сульфонов или фотоэкструзии серы из бис-сульфидов. Трехслойные парациклофаны приготовлены по схеме 3.

Схема 3

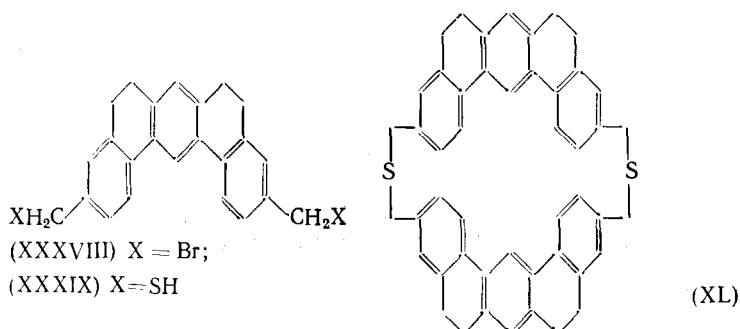


Тетраметилдитиаметациклофан (XXXVII) получен циклизацией бис(3-бромметил-2-метил)бензофенона с бис(3-меркаптометил-2-метилфенил)метаном с выходом 80% [121].



(XXXVII)

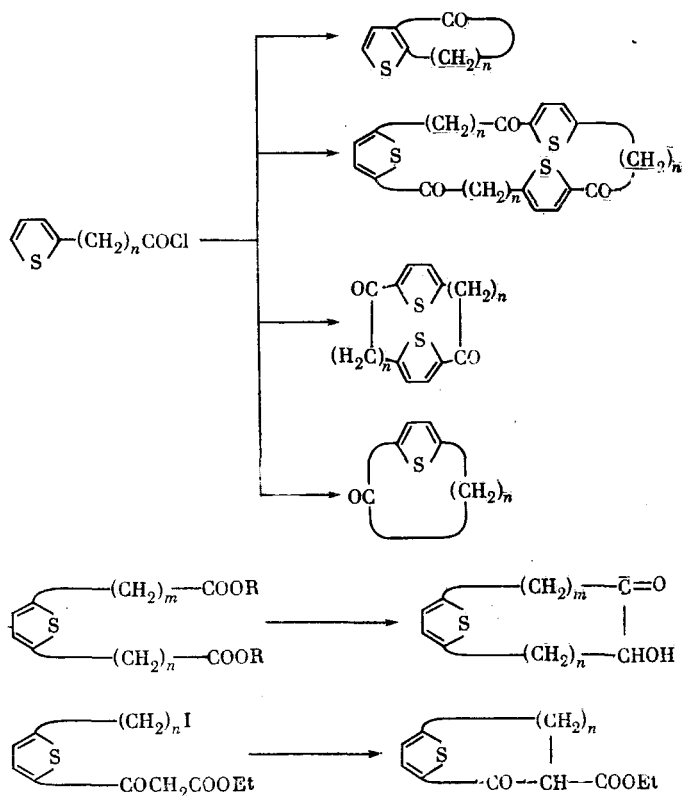
Описаны серусодержащие антрацено- и антрахинонофаны, пентафениленофаны [132—135]. Дитиадибензантраценофан (XL) получен взаимодействием бис(бромметил)дибензантрацена (XXXVIII) с бис(меркаптометил)дибензантраценом (XXXIX) (выход 55%) [139].



## 2. Тиофенофаны

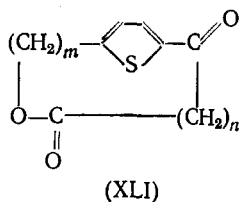
Для синтеза макроциклических соединений, включающих тиофеновый цикл, разработаны методы, основанные на внутримолекулярном и межмолекулярном ацилировании хлорангидридов  $\omega$ -тиенилалканкарбоновых кислот, ацилоиновой конденсации 2,5-бис(карбалкоксиалкил)тиофенов, внутримолекулярном алкилировании  $\omega$ -галогеналкилзамещенных  $\beta$ -кетэфиров ряда тиофена [29, 140, 144, 145, 150—152, 155, 156] (схема 4).

Схема 4

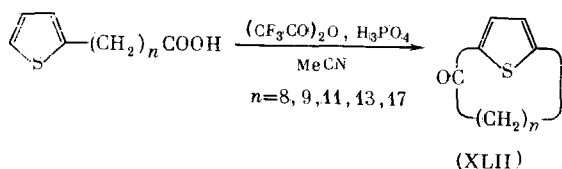


Этим исследованиям посвящен обзор [35].

Рентгенографическое определение геометрических и конформационных параметров изомерных *анса*-кетолактонов общей формулы (XLI), включающих тиофеновое кольцо [141—143, 146—148], позволило объяснить различную легкость образования макроциклических кетолактонов в зависимости от положения сложноэфирной группы в составе *анса*-мостика, а также особенности их спектров, физических и химических свойств.

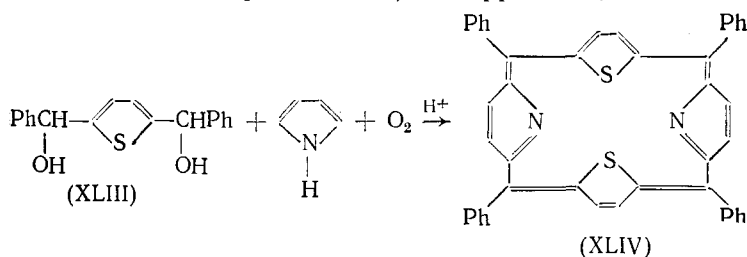


Синтез (2,5)-тиофенофан-1-онов (XLII) осуществлен циклизацией  $\omega$ -(2-тиенил)алканкарбоновых кислот в присутствии 85%-ной фосфорной кислоты и ангидрида трифторуксусной кислоты в сухом ацетонитриле [153, 154]:

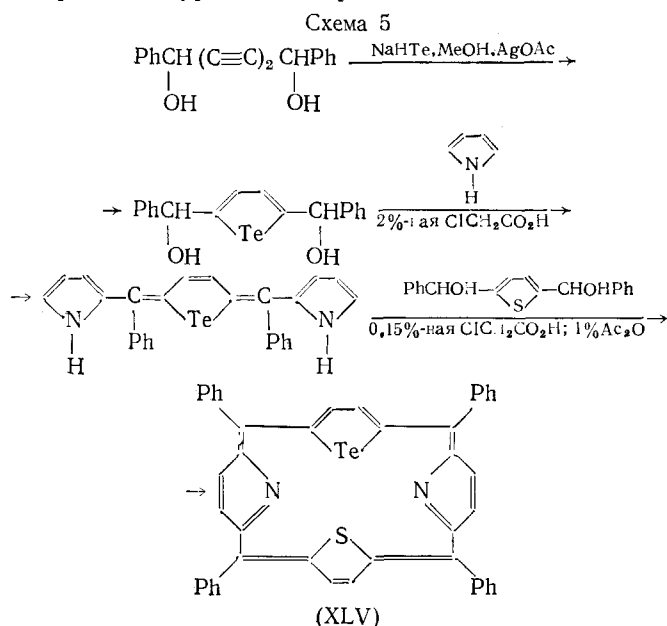


Выходы макроциклов (XLII) возрастают от 9 до 66% при увеличении длины полиметиленового мостика.

Тетрафенил-21,23-дитиапорфирин (XLIV) получен взаимодействием 2,5-бис(α-оксibenзил)тиофена (XLIII) с пирролом (выход 10%) [157]:

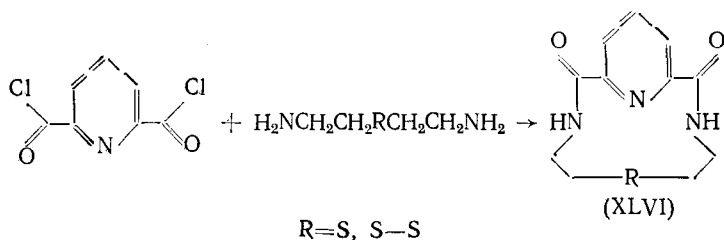


Новый тетрафенилпорфирин (XLV), содержащий наряду с атомами азота атомы серы и теллура, синтезирован по схеме 5 [185].

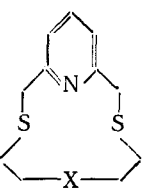
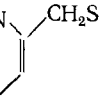
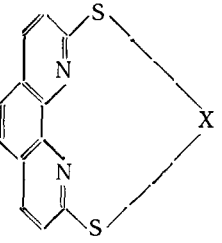
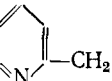
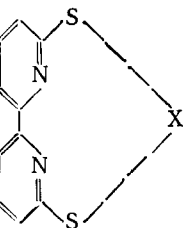


### 3. Серусодержащие пиридинофаны

Синтез пиридинофанов осуществлен взаимодействием 2,6-бис(бром-метил)пиридина с различными α,ω-дитиолами (табл. 9). Пиридинофаны (XLVI), содержащие диамидные группы, получены взаимодействием ди-хлорангидрида 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты с диаминами [158]:



Синтезированные серусодержащие пиридинофаны образуют кристалли-

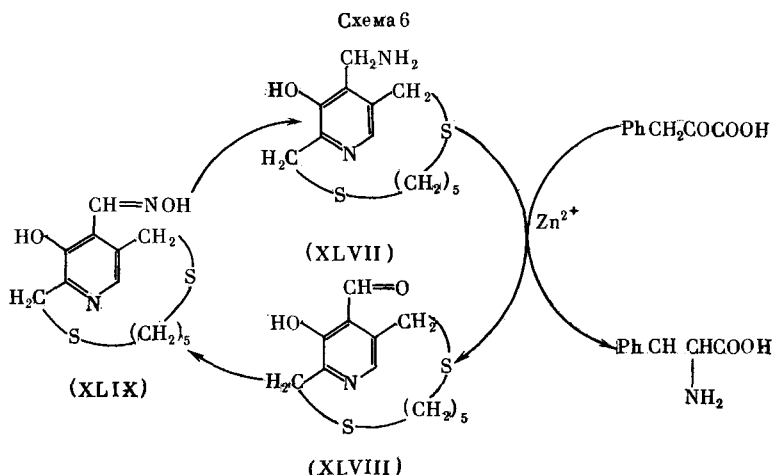
Соединение	X	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	S	162—163	50	[158]
	SO	171—174	26	[158]
	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S	131—133	38	[158]
	S—S	151—153 *	13	[158]
	N—Me SH <sub>2</sub> C  CH <sub>2</sub> S	67—69	11	[158]
		213—216 **	19	[158]
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	263	—	[160]
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	197	—	[160]
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	173	—	[160]
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	127	—	[160]
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	156	—	[160]
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	125	—	[160]
	H <sub>2</sub> C—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub>	210	—	[160]
	H <sub>2</sub> C  CH <sub>2</sub>	281	—	[160]
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	71	—	[160]
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	205	—	[160]

\* Возгонка.

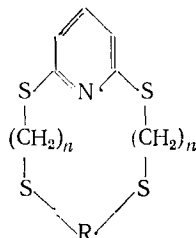
\*\* Температура разложения.

ческие комплексы с ионами переходных металлов Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup> (выход 39—96%).

(—)-15-Аминометил-14-окси-2,8-дитиа[9](2,5)пиридинофан (XLVII) использован как переаминирующий агент в реакции с фенилпировиноградной кислотой [115, 159]. В качестве катализатора применялись соли цинка. Пиридоксамин (XLVII) получен из пиридинофана (XLVIII) обработкой NH<sub>2</sub>OH—HCl—AcONa—EtOH с последующим восстановлением оксима (XLIX) действием NaBH<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в ТГФ. Реакция переаминирования осуществляется при перемешивании смеси пиридинофана (XLVII), натриевой соли фенилпировиноградной кислоты и ZnClO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O при комнатной температуре в течение 20 ч в ацетонитриле (схема 6); максимальный выход фенилаланина составляет 83%:

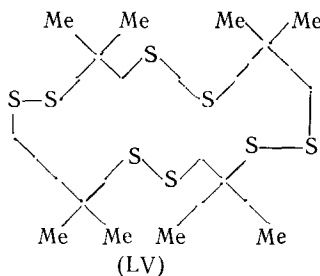


(LII) R=

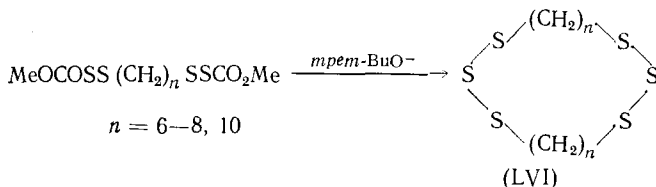


(LIV)  $n = 4$ ,  $R =$  

Описан синтез 16-членного полидисульфида (LV) действием раствора гидросульфида натрия в спирте на аддукт изобутилена с монохлоридом серы [162].



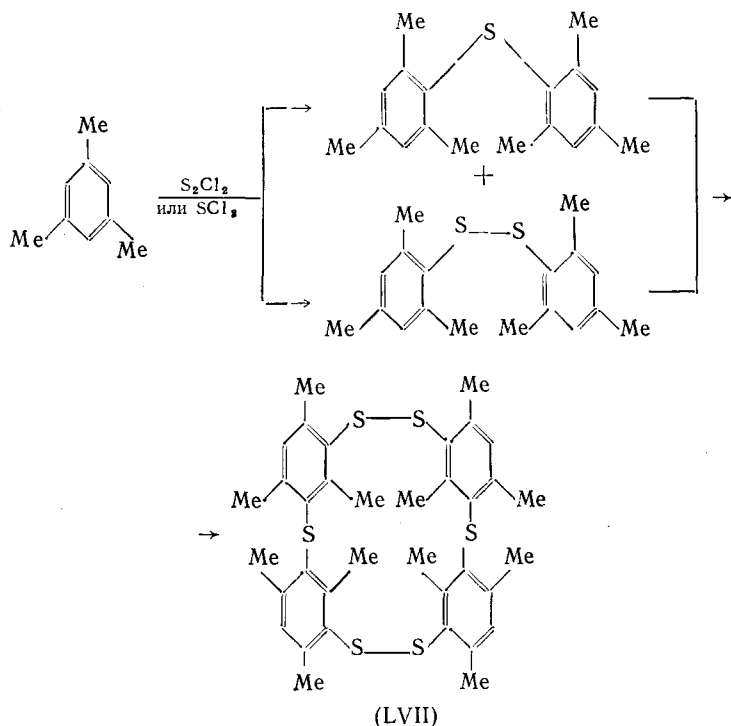
Макрогетероциклические трисульфиды образованы в результате разложения полиметилена-*бис*-сульфенилтиокарбонатов аллоксидами [163]:



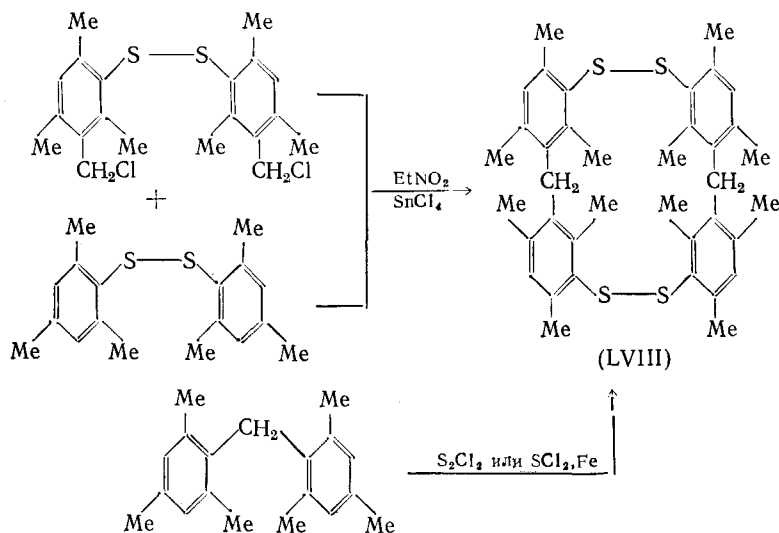
6\* 1507



Синтез полисерусодержащего макротетрацикла (LVII) осуществлен прямой сульфурризацией мезитилена однохлористой или двуххлористой серой [164]:

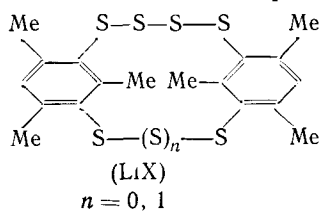


Реакция протекает при кипячении смеси реагентов в хлороформе в присутствии железного порошка. При использовании однохлористой серы выход (LVII) достигает 18%, тогда как с двуххлористой серой он не превышает 3%. В аналогичных условиях исследовано взаимодействие димезитилметана с однохлористой серой и выделен тетраина[2,1,2,1]метациклофан (LVIII) с чередующимися дисульфидными и метиленовыми связями (выход 15%); с двуххлористой серой образуется (LVIII) с выходом 3% [165]:

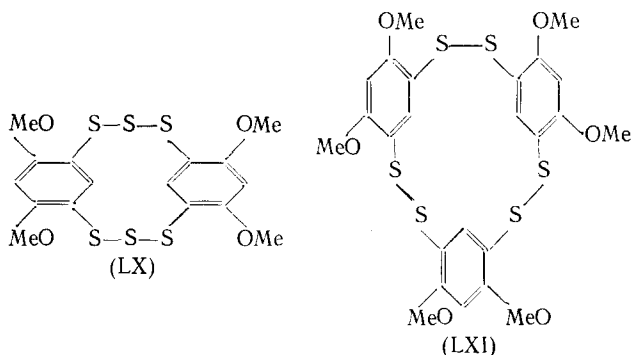


Полной неожиданностью явилось образование несимметричных макротетрациклических полисульфидов (LIX) при реакции мезитилена-2,4-

дитиола с хлоридами серы [166]. Их строение подтверждено данными рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектроскопии.

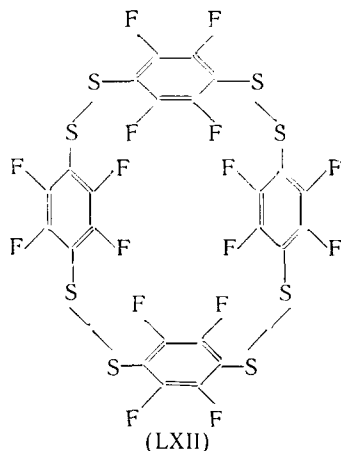


Взаимодействие 1,3-диметоксибензола с хлоридами серы, катализируемое железом, исследовано при нормальном разбавлении и с применением техники высокого разбавления [167—169]. В первом случае получены линейные полисульфиды, а в условиях высокого разбавления образуется смесь двух макрогетероциклов (LX) и (LXI) с выходами 6 и 1,5% соответственно.



Одним из методов синтеза макрогетероциклических полисульфидов является окисление дитиолов. Ранее указывалось, что окисление 1,4-бенздитиолов приводит к образованию полимерных дисульфидов [170—172]. Однако действием иодом в условиях высокого разбавления синтезированы макрогетероциклические соединения с выходом 30% [173]. Окисление 1,4-нафталиндитиола в присутствии феррицианидов щелочных металлов также приводит к макрогетероциклическому соединению [174].

При окислении тетрафтор-1,4-бенздитиола в диметилсульфоксиде получен макрогетероциклический тетрадисульфид (LXII) с выходом 95% [175]. Легкость превращения тетрафтор-1,4-бенздитиола в макроциклический полисульфид (LXII) является уникальной. Напротив, при попытке окислить 1,4-бенздитиол, 2,5-диметокси- и тетраметил-1,4-бенздитиолы в аналогичных условиях выделены лишь полимерные продукты. Исследовано окисление тетрахлор-1,4-бенздитиола, однако определить молекулярный вес синтезированного продукта не удалось из-за его плохой летучести и растворимости [175].

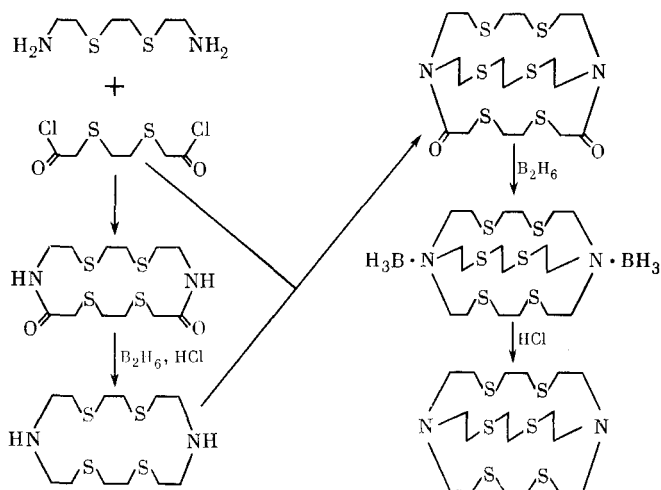


## V. МАКРОГЕТЕРОДИЦИКЛИЧЕСКИЕ И МАКРОГЕТЕРОТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

В 1969 г. авторы работ [176, 177] синтезировали серию макробициклических полиаминоэфиров, получивших название криптандов. Главной особенностью соединений этого типа является исключительная устойчивость их комплексов с широким кругом катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и т. д.). Криптанты — комплексы макробициклических полиаминоэфиров, хорошо растворимы в воде и органических средах и по своей устойчивости превосходят комплексы с макромоноциклическими полиаминоэфирами.

Серусодержащие криптанты получены следующим способом (схема 7) [178]. Соответствующие дихлорангидриды окса- или тиадикарбоновых кислот вводились в конденсацию с 3,6-дитиа-1,8-диаминооктаном в условиях высокого разбавления. Выделенные диамины восстанавливались дибораном и, после гидролиза соляной кислотой, превращались в моноциклические диамины. Последние вновь конденсировались с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, а образовавшиеся бициклические диамины аналогично моноциклическим превращены в макробициклические серусодержащие полиаминоэфиры (схема 7)

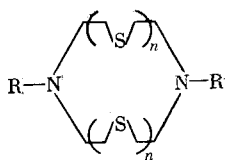
Схема 7



Макрополициклические лиганды могут образовывать полнядерные криптанты, включая два или более катионов металла во внутреннюю полость молекулы. Такие системы в настоящее время представляют большой интерес как модели полнядерных биологических комплексов, а также в качестве полнядерных катализаторов. В [183, 184] разработан общий синтетический метод для построения цилиндрических макротрициклических систем, которые содержат разные по размеру внутренней полости и количеству гетероатомов циклы, а также изучено их комплексообразование с солями одновалентной и двухвалентной меди.

Серусодержащий тетраамид (LXX) синтезирован конденсацией макрогетероцикла (LXVI), содержащего реакционноспособные заместители при атомах азота, с макрогетероциклом (LXIII). Дальнейшее восстановление тетраамида (LXX) дибораном приводит к образованию цилиндрического макротрициклического политиатетрамина (LXXI). Аналогично получены серусодержащие макротрициклические соединения (LXXII) — (LXXV) [183, 184].

Разработан одностадийный метод синтеза макробициклических сульфидов [179]. Макробициклы (LXXVI) — (LXXX) получены взаимодействием 1,3,5-трис(меркаптометил)- или 1,3,5-трис(меркаптоэтил) бензола с



(LXIII):  $n = 1$ ,  $R = H$ ;

(LXIV):  $n = 1$ ,  $R = Me$ ;

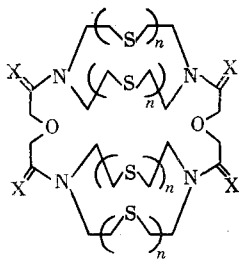
(LXV):  $n = 1$ ,  $R = COCH_2OCH_2COOH$ ;

(LXVI):  $n = 1$ ,  $R = COCH_2OCH_2COOC_6H_4NO_2-n$ ;

(LXVII):  $n = 2$ ,  $R = Me$ ;

(LXVIII):  $n = 2$ ,  $R = COCH_2OCH_2COOH$ ;

(LXIX):  $n = 2$ ,  $R = COCH_2OCH_2COOC_6H_4NO_2-n$

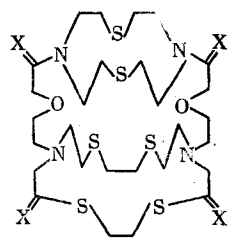


(LXX):  $n = 1$ ,  $X = O$ ;

(LXXI):  $n = 1$ ,  $X = H_2$ ;

(LXXII):  $n = 2$ ,  $X = O$ ;

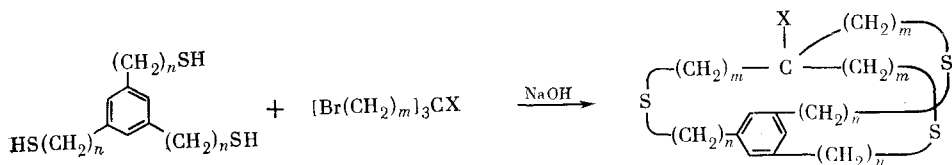
(LXXIII):  $n = 2$ ,  $X = H_2$



(LXXIV):  $X = O$ ;

(LXXV):  $X = H_2$

*трис*(бромалкил)метаном или *трис*(бромалкил)этаном в присутствии гидроокиси натрия:



(LXXVI):  $n = 1$ ,  $m = 3$ ,  $X = H$ ;

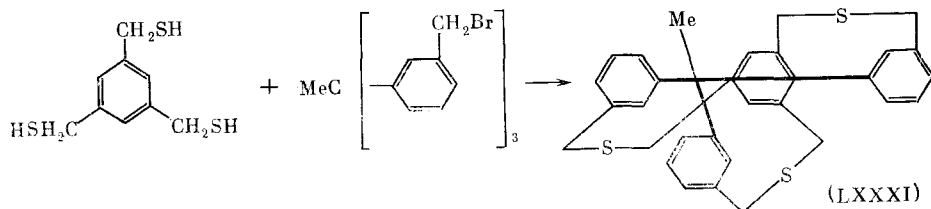
(LXXVII):  $n = 1$ ,  $m = 2$ ,  $X = H$ ;

(LXXVIII):  $n = 2$ ,  $m = 3$ ,  $X = H$ ;

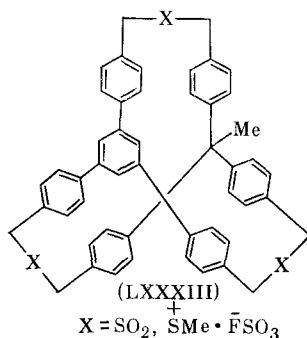
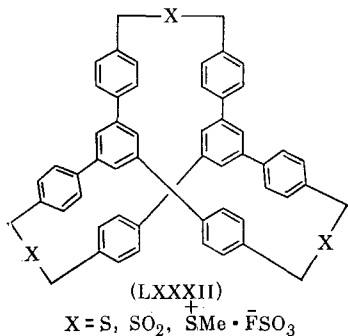
(LXXIX):  $n = 2$ ,  $m = 2$ ,  $X = H$ ;

(LXXX):  $n = 2$ ,  $m = 1$ ,  $X = Me$

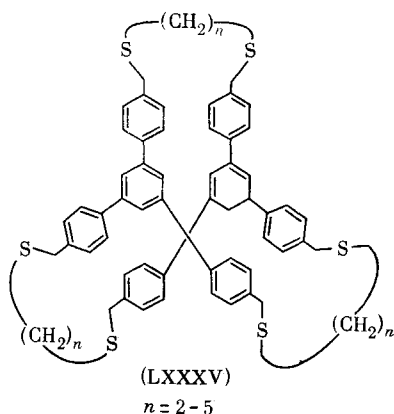
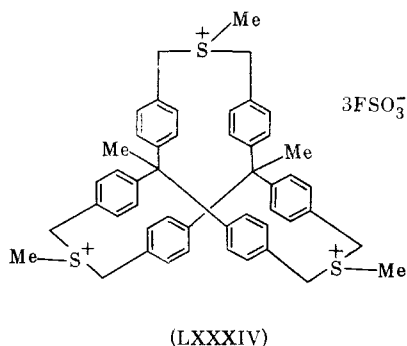
1,3,5-*трис*(Меркаптометил)бензол применен также для синтеза симметричного трехмостикового [2,2,2]циклофана (LXXXI) [180]:



Синтезированы трехмостиковые политаициклофаны (LXXXII) — (LXXXV) [181]. Реакцией 1,3,5-*трис*[(*n*-меркаптометил)фенил]бензола с 1,3,5-*трис*[(*n*-бромметил)фенил]бензолом образован тритиатрифенилбензенофан с выходом 31 %.

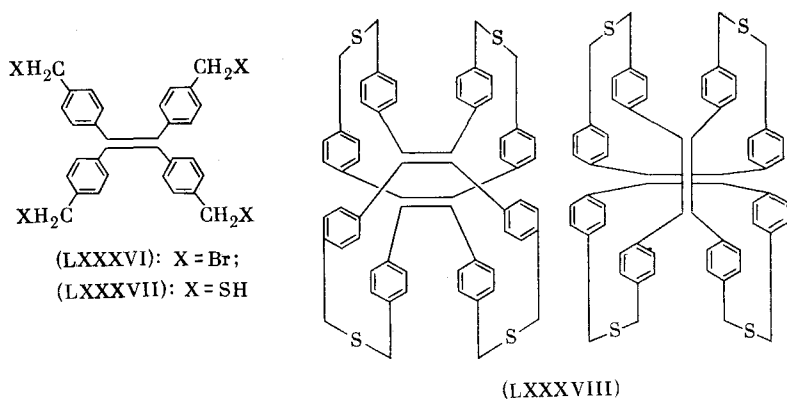


Соединения (LXXXV) получены взаимодействием 1,3,5-трис-(*n*-бромметил)фенил]бензола с различными  $\alpha,\omega$ -дитиолами.



Реакция эквивалентных количеств тетрабромида (LXXXVI) и тетратиола (LXXXVII) в условиях высокого разбавления приводит к соединению (LXXXVIII) с четырехсторонней мостиковой тетрафениленовой системой в виде смеси двух стереоизомеров с параллельной и с ортогональной ориентацией центральной двойной связи (схема 8) [182]; выход (LXXXVIII) составляет 4%.

Схема 8



\* \*  
\*

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что химия серосодержащих макрогетероциклов в последние годы является предметом все возрастающего внимания исследователей. Это вызвано в первую очередь возможностью использования макрогетероциклических сульфидов в качестве комплексообразователей и экстрагентов тяжелых металлов. Новые исследования в этой области несомненно будут способствовать их более широкому практическому применению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ruzicka L. *Helv. Chim. Acta*, 1926, v. 9, p. 715.
2. Ruzicka L. *Ibid.*, 1928, v. 11, p. 496.
3. Ziegler K., Eberle H., Ohlinger H. *Ann. Chem.*, 1933, B. 504, S. 94.
4. Ziegler K., Luttringhaus A. *Ibid.*, 1934, B. 511, S. 1.
5. Ziegler K., Weber K. *Ibid.*, 1934, B. 512, S. 164.
6. Ziegler K., Aurnhammer R. *Ibid.*, 1934, B. 513, S. 43.
7. Ziegler K., Hechelhammer W. *Ibid.*, 1937, B. 528, S. 144.
8. Hansly V. L. Пат. США 2228268 (1941); C. A., 1941, v. 35, 2534.
9. Prelog V., Frankiel L., Koblt M., Barman P. *Helv. Chim. Acta*, 1947, v. 30, p. 1741.
10. Stoll M., Hulstkamp J. *Ibid.*, 1947, v. 30, p. 1815.
11. Stoll M., Ronve A. *Ibid.*, 1947, v. 30, p. 1822.

12. Бергельсон Л. Д., Молотковский Ю. Г., Шемякин М. М. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 58.
13. Bergelson L. D., Molotkovsky Y. A., Shemyakin M. M. Chem. Ind., 1969, p. 558.
14. Бергельсон Л. Д., Молотковский Ю. Г., Шемякин М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, с. 1139.
15. Wethrell H. R., Hendrickson M. J., McIntyre A. K. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4517.
16. House H. O., Babad H. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 90.
17. Mori T., Nakahara T., Nozaki H. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 3266.
18. Nozaki H., Mori T., Noyori R. Tetrahedron Letters, 1967, p. 779.
19. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембрано-активные комплексоны. М.: Наука, 1974.
20. Шулл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы. М.: Мир, 1973.
21. Melson G. A. (Ed.). Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. New York: Plenum Press, 1979.
22. Ackmann R. G., Brown W. H., Wright D. F. J. Org. Chem., 1955, v. 20, p. 1147.
23. Adams R., Whitehill L. N. J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 2073.
24. Barg K. H., Herrmann H. D., Rehling H. Makromol. Chem., 1968, v. 111, p. 181.
25. Down J. Z., Lewis J., Moore B., Wilkinson G. W. J. Chem. Soc., 1959, p. 3767.
26. Rose J. B. Ibid., 1956, p. 542.
27. Wong K. H., Konizer G., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 666.
28. Pedersen C. J. Ibid., 1967, v. 89, p. 2495.
29. Гольдфарб Я. Л. (ред.) Новые направления химии тиофена. М., Наука, 1976.
30. Гэрблэу Н. В. Реакции на матрицах. Кишинев: Штиинца, 1980.
31. Christensen J. J., Eatough D. J., Izatt R. M. Chem. Rev., 1974, v. 74, p. 351.
32. Bradshaw J. S., Stolt P. E. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 461.
33. Bradshaw J. S., Maas G. E., Izatt R. M., Christensen J. J. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 37.
34. Busch D. H. Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 392.
35. Bradshaw J. S., Hui J. Y. K. J. Heterocycl. Chem., 1974, v. 11, p. 649.
36. Newkome G. R., Sauer J. D., Roper J. M., Hager D. C. Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 513.
37. Gokel G. W., Durst H. D. Synthesis, 1976, p. 168.
38. Izatt R. M., Christensen J. J. (Ed.). Progress in Macrocyclic Chemistry, v. 1, New York: Wiley, 1979.
39. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2032.
40. Давыдова С. Л., Барабанов В. А. Координац. химия, 1980, с. 823.
41. Dale J., Kristiansen P. O. Chem. Commun., 1971, p. 670.
42. Dale J., Krane J. Ibid., 1972, p. 1012.
43. Dale J., Kristiansen P. O. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 1471.
44. Reid E. E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, v. 3, New York: Chem. Publ. Co., 1960.
45. Ochrymowycz L., Ching-Pong Mak, Michna J. D. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 2079.
46. Gerber D., Chongsawangvirod P., Leung A. K., Ochrymowycz L. A. Ibid., 1977, v. 42, p. 2644.
47. Jones T. E., Zimmer L. L., Diaddario L. L., Rorabacher D. B., Ochrymowycz L. A. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7163.
48. Jones T. E., Rorabacher D. B., Ochrymowycz L. A. Ibid., 1975, v. 97, p. 7485.
49. Dockal E. R., Jones T. E., Sokol W. F., Engerer R. J., Rorabacher D. B., Ochrymowycz L. A. Ibid., 1976, v. 98, p. 4322.
50. Diaddario L. L., Zimmer L. L., Jones T. E., Sokol W., Cruz R. B., Yee E. L., Ochrymowycz L. A., Rorabacher D. B. Ibid., 1979, v. 101, p. 3511.
51. Jones T. E., Sokol L. S. W. L., Rorabacher D. B., Glick M. D. Chem. Commun., 1979, p. 140.
52. D. Sedvic. Proceeding International Solvent Extraction Conference. v. 3, p. 2733—2744 (1974); C. A., 1975, v. 83, 153296.
53. Sedvic D., Meider H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 1403.
54. Sedvic D., Meider H. Ibid., 1977, v. 39, p. 1409.
55. Sedvic D., Fekete L., Meider H. Ibid., 1980, v. 42, p. 885.
56. Ziegler F. E., Chan C. M. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3065.
57. Cinquini M., Tundo P. Synthesis, 1976, p. 516.
58. Shanzer A., Schwartz E. Tetrahedron Letters, 1979, p. 5019.
59. Pedersen C. J. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 254.
60. Wada K., Kanazawa K., Kusaki K., Nakagawa Y., Ojima Y. Koen Yoshishu-Hibenzenkei Hokozoku Kagaku Toronkai [oyobi] kozo Yuki Kagaku Toronkai, 1979, v. 12, p. 129; C. A., 1980, v. 93, p. 7987.
61. Ojima J., Kusani K., Wada K., Nakagawa Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1127.
62. Pedersen C. J. Пат. США 3856813 (1974); РЖХим., 1975, 21H194.
63. Bradshaw J. S., Reeder R. A., Thompson M. D., Flander E. D., Carruth K. L., Izatt R. M., Christensen J. J. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 134.
64. Bradshaw J. S., Bishop C. T., Nielsen S. F., Asay R. E., Masihdas D. R. K., Flanders E. D., Hansen L. D., Izatt R. M., Christensen J. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, p. 2505.
65. Maas G. E., Bradshaw J. S., Izatt R. M., Christensen J. J. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3937.

66. Izatt R. M., Lamb J. D., Asay R. E., Maas G. E., Bradshaw J. S., Christensen J. J., Moore S. S. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6134.
67. Fore P. E., Bradshaw J. S., Nielsen S. F. J. Heterocycl. Chem., 1978, v. 15, p. 269.
68. Jolley S. T., Bradshaw J. S. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 3554.
69. Lamb J. D., Izatt R. M., Swain C. S., Christensen J. J. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 475.
70. Lamb J. D., Izatt R. M., Robertson P. A., Christensen J. J. Ibid., 1980, v. 102, p. 2452.
71. Lamb J. D., Christensen J. J., Oscarson J. L., Nielsen B. L., Asay B. W., Izatt R. M. Ibid., 1980, v. 102, p. 6821.
72. Lamb J. D., Izatt R. M., Swain C. S., Bradshaw J. S., Christensen J. J. Ibid., 1980, v. 102, p. 479.
73. Guimaraes A. C., Robert J. B., Cazaux L., Picard C., Tisnes P. Tetrahedron Letters, 1980, p. 1039.
74. Варганян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Авакян Д. А. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 19.
75. Tabushi I., Okino H., Kuroda Y. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4339.
76. Кнutow В. И., Бутин М. К., Воронков М. Г. XV Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы. Тезисы докл., Уфа, 1979, с. 97.
77. Кнutow В. И., Бутин М. К., Чудесова Л. М., Усов В. А., Воронков М. Г. Новое в химии азотсодержащих гетероциклов. Рига: Зинатне, 1979, с. 63.
78. Воронков М. Г., Кнutow В. И., Усов В. А., Бутин М. К., Банникова О. Б. Химия гетероцикл. соед., 1979, с. 1474.
79. Кнutow В. И., Бутин М. К., Воронков М. Г. Там же, 1980, с. 123.
80. Воронков М. Г., Кнutow В. И., Бутин М. К., Банникова О. Б. Там же, 1981, с. 1228.
81. Ямонтайте А. А., Красильникова Г. К., Кильдишева О. В. Там же, 1974, с. 510.
82. Cynkier J., Gronowicz S., Hope H., Lidert Z. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4699.
83. Vorbruggen H. Tetrahedron Letters, 1968, p. 1631.
84. Vorbruggen H., Klotikiewicz K. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 2137.
85. Лукьяненко Н. Г., Богатский А. В., Попков Ю. А. Химия гетероцикл. соед., 1980, с. 306.
86. Варганян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Т. Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 349.
87. Акопян Т. Р., Пароникян Е. Т., Саркисян Т. П. Там же, 1979, т. 32, с. 716.
88. Vogtle F., Grutze J., Natscher R., Wieder W., Weber E., Grun R. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 1694.
89. Vogtle F., Natscher R. Ibid., 1976, B. 109, S. 994.
90. Weber E., Wieder W., Vogtle F. Ibid., 1976, B. 109, S. 1002.
91. Wieder W., Natscher R., Vogtle F. Ann. Chem., 1976, S. 924.
92. Harris T. D., Neuschwander B., Boekelheide V. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 7272.
93. Yuh-lin Mao, Boekelheide V. Ibid., 1980, v. 45, p. 2746.
94. Rebařka W., Staab H. A. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 234.
95. Hacnel M. W., Flatow A., Taglieber V., Staab H. A. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1733.
96. Ruland A., Staab H. A. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2997.
97. Vogtle F., Grutze J. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 543.
98. Grutze J., Vogtle F. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 1978.
99. Atzmuller M., Vogtle F. Ibid., 1978, B. 111, S. 2547.
100. Atzmuller M., Vogtle F. Ibid., 1979, B. 112, S. 138.
101. Hammerschmidt E., Vogtle F. Ibid., 1980, B. 113, S. 1125.
102. Jessup P. J., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1976, v. 29, p. 1267.
103. Jessup P. J., Reiss J. A. Ibid., 1976, v. 29, p. 173.
104. Leach D. N., Reiss J. A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2481.
105. Leach D. N., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1980, v. 33, p. 823.
106. Otsubo T., Boekelheide V. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3881.
107. Ollis W. D., Stoddart J. F., Nogradi M. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 168.
108. Bestmann H. J., Schaper W. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3511.
109. Imashiro F., Oda M., Iida T., Yoshida Z., Tabushi I. Ibid., 1976, p. 371.
110. Tabushi I., Sasaki H., Karoda J. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5727.
111. Danieli R., Ricci A., Ridd J. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, p. 290.
112. Doomes E., Beard R. M. Tetrahedron Letters, 1976, p. 1243.
113. Longone D. T., Kusejoglu S. H., Gladysz J. A. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2787.
114. Fukazawa Y., Aoyagi M., Ito S. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1067.
115. Komatsu T., Ando M., Sugawara F., Kuzuhara H. Koen Yoshishu-Tennen Yuki Kagobutsu Toronkai, 1979, p. 627; C. A., 1980, v. 93, p. 26407.
116. Ollis W. D., Stephanaton J. S., Stoddart J. F., Nogradi M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 1421.
117. Forster H., Vogtle F. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 443.
118. Givens R. S., Olsen R. J., Wylie P. L. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1608.
119. Haenel M., Flatow A. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 249.
120. Otsubo T., Kohda T., Misumi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 512.
121. Mitohell R. H., Hing Lai Y. Tetrahedron Letters, 1980, p. 2633.
122. Guise G. B., Ollis W. D., Peacock J. A., Stephanatou J. S., Stoddart J. E. Ibid., 1980, p. 4203.
123. Jessup P. J., Peiss J. A. Ibid., 1975, p. 1453.
124. Davy J. R., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1976, v. 29, p. 163.
125. Davy J. B., Iskander M. N., Reiss J. A. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4085.
126. Davy J. R., Iskander M. N., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1979, v. 32, p. 1067.
127. Bieber W., Vogtle F. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 1653.

128. *Hammerschmidt E., Bieber W., Vogtle F.* Ibid., 1978, B. 111, S. 2445.
129. *Haenel M. W.* Tetrahedron Letters, 1974, p. 3053.
130. *Givens R. S., Wylie P. L.* Ibid., 1978, p. 865.
131. *Kemp D. S., Gazst M. E., Harper R. W., Cox D. D., Carlson D., Denmark S. J.* Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4469.
132. *Vogtle F., New P. K. T.* Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 58.
133. *Buhliller E., Vogtle F.* Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2729.
134. *Wingen R., Vogtle F.* Ibid., 1980, B. 113, S. 676.
135. *Hammerschmidt E., Vogtle F.* Ibid., 1980, B. 113, S. 3550.
136. *Craig J. T., Halton B., Lo Siony-Fong.* Austral. J. Chem., 1975, v. 28, p. 913.
137. *Jessup P. J., Reiss J. A.* Ibid., 1977, v. 30, p. 843.
138. *Jessup P. J., Reiss J. A.* Ibid., 1977, v. 30, p. 851.
139. *Diederich F., Staab H.* Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 383.
140. *Тайц С. З.* Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М. ИОХ АН СССР, 1975.
141. *Таиходжаев Б., Воронцова Л. Т., Алашев Ф. Д.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1278.
142. *Таиходжаев Б., Воронцова Л. Т., Чижов О. С.* Там же, 1977, с. 2347.
143. *Таиходжаев Б., Воронцова Л. Т., Алашев Ф. Д.* Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 394.
144. *Алашев Ф. Д., Тайц С. З., Гольдфарб Я. Л.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2343.
145. *Алашев Ф. Д., Булгакова В. Н., Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З.* Там же, 1977, с. 147.
146. *Таиходжаев Б., Воронцова Л. Г., Алашев Ф. Д.* Там же, 1976, с. 2475.
147. *Таиходжаев Б., Воронцова Л. Г., Алашев Ф. Д.* Там же, 1976, с. 2246.
148. *Таиходжаев Б., Воронцова Л. Г., Алашев Ф. Д.* Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 941.
149. *Brink M.* Synthesis, 1975, p. 807.
150. *Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З., Белецкий Л. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, с. 1262.
151. *Белецкий Л. И., Тайц С. З., Гольдфарб Я. Л.* Докл. АН СССР, 1961, т. 139, с. 1356.
152. *Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З., Белецкий Л. И.* Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 3564.
153. *Galli C., Illuminati G., Mandolini L. J.* Org. Chem., 1980, v. 45, p. 311.
154. *Catoni G., Galli C., Mandolini L.* Ibid., 1980, v. 45, p. 1906.
155. *Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З., Булгакова В. Н.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 1299.
156. *Тайц С. З., Гольдфарб Я. Л.* Там же, 1960, с. 1968.
157. *Ulman A., Manassen J.* J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6540.
158. *Weber E., Vogtle F.* Ann. Chem., 1976, S. 891.
159. *Kuzuhara H., Komatsu T., Emoto S.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 3563.
160. *Buhleir E., Vogtle F.* Ann. Chem., 1977, p. 1080.
161. *Newkome G. R., Danesh-Khoshboo F., Nayek A., Benton W. H.* J. Org. Chem., 1979, v. 43, p. 2685.
162. *Braid M., Kokotailo G. T., Landis P. S., Lawton S. L., Okorodudu A. O. M.* J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6160.
163. *Harpp D. N., Granata A.* J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4144.
164. *Bottino F., Foti S., Pappalardo S.* Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 337.
165. *Bottino F., Foti S., Pappalardo S.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 1652.
166. *Bottino F., Foti S., Pappalardo S., Bresciani-Pahor N.* Tetrahedron Letters, 1979, p. 1171.
167. *Bottino F., Foti S., Pappalardo S.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 1712.
168. *Bottino F., Pappalardo S.* Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 3095.
169. *Tam Tim-Fat, Wong Po-Cheong, Sin Tak-Wai, Chan Tze-Lock.* J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1289.
170. *Leuckart R. J.* prakt. Chem., 1890, B. 41, S. 179.
171. *Zincke T., Frohneburg W.* Ber., 1909, B. 42, S. 2727.
172. *Parekh V. C., Guha P. C. J.* Indian Chem. Soc., 1934, v. 11, p. 95.
173. *Wong D. T., Marvel C. S. J.* Polym. Sci., 1976, v. 14, p. 1637.
174. *Marschalk C.* Bull. soc. chim. France, 1952, p. 147.
175. *Raach M. S. J.* Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2629.
176. *Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P.* Tetrahedron Letters, 1969, p. 2885.
177. *Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P.* Ibid., 1969, p. 2889.
178. *Lehn J. M.* Пат. США 3966766 (1976); С. А., 1976, v. 85, 160192.
179. *Ricci A., Danieli R., Rossini S. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 1691.
180. *Nakazaki M., Yamamoto K., Toya T.* J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2553.
181. *Hohner G., Vogtle F.* Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 3052.
182. *Vogtle F., Wesler N.* Ann. Chem., 1978, S. 545.
183. *Alberts A. H., Annuziata R., Lehn J. M.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8502.
184. *Louis R., Agnus Y., Weiss R.* Ibid., 1978, v. 100, p. 3604.
185. *Ulman A., Manassen J., Frolow F., Rabinovich D.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 1885.

Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР