

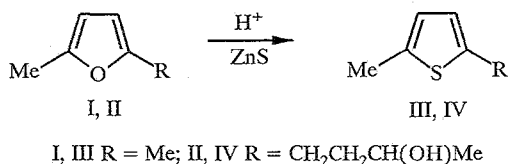
Т. И. Губина, Б. И. Древко, Л. Н. Федина,
С. М. Рогачева, В. Г. Харченко

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВ

Для рециклизации фуранов в тиофены в кислых средах предложено использовать сероводород в момент выделения. Показаны преимущества данного способа.

Ранее нами разработан метод синтеза 2,5-дизамещенных тиофенов и селенофенов, заключающийся во взаимодействии соответствующих фуранов с серо- или селеноводородом в кислых средах [1, 2]. Для этого раствор фуранового соединения в этаноле (метаноле или пропаноле) насыщают серо- или селеноводородом и подвергают воздействию 30 или 57% хлорной, 36% соляной кислоты или газообразного хлористого водорода в интервале температур 30...60 °С в зависимости от строения субстрата [3].

В настоящем сообщении предлагается новый способ синтеза 2,5-дизамещенных тиофенов, представляющий собой взаимодействие соответствующих фурановых соединений с сероводородом в момент выделения. В качестве сернистого реагента используется сульфид цинка.



Реакцию проводили в этанольном растворе концентрированной соляной кислоты или под действием хлористого водорода в абс. этаноле. На примере реакции 2,5-диметилфурана с сульфидом цинка изучено влияние различных факторов на выход целевого продукта (табл. 1, 2).

При использовании соляной кислоты в этаноле в качестве оптимальных определены следующие условия: соотношение субстрат—сульфид цинка 1 : 1,2...1,4, начальная концентрация кислотного реагента 3,3...4,0 н., температура реакции 30...40 °С, продолжительность 1...2,5 ч. Для абсолютной среды: соотношение реагентов 1 : 1,2; концентрация HCl 2,0...2,4; температура 50 °С, продолжительность 1...1,5 ч.

Процесс отличают селективность и высокие выходы целевых продуктов, меньшая продолжительность реакции, легкость выделения целевого продукта и отсутствие ядовитого газообразного сероводорода (последнее обеспечивает экологическую чистоту синтеза). Высокий выход целевых продуктов, возможно, обусловлен влиянием «специфических солевых эффектов», возникающих из-за образования в реакционной среде хлорида цинка [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и идентификацию продуктов осуществляли на хроматографе Цвет-101 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной фазы применяли апиезон-Л, нанесенный в количестве 15% на хроматон N-AW-DMCS. Длина колонки 1 м × 3 мм. Температура термостата 160 °С, скорость подачи газа-носителя—гелия 2 л/ч. ИК спектры синтезированных соединений, снятые на приборе Specord M-80 в тонком слое, были аналогичны стандартным образцам.

Т а б л и ц а 1

Влияние различных факторов на выход 2,5-диметилтиофена в реакции 2,5-диметилфурана с сульфидом цинка в растворах соляной кислоты

$T, ^\circ\text{C}$	$C_0, \text{HCl, н.}$	Начальная концентрация I и ZnS в смеси, моль	Соотношение субстрат I : ZnS	Продолжительность реакции, ч	Выход*, %
20	2,4	0,01 : 0,012	1 : 1,2	13	40
	3,3	0,01 : 0,012	1 : 1,2	6	75
30	2,0	0,01 : 0,012	1 : 1,2	6	65
	2,4	0,01 : 0,012	1 : 1,2	3	67
	3,3	0,01 : 0,012	1 : 1,2	2	73
40	4,0	0,01 : 0,012	1 : 1,2	1,5	78
	2	0,01 : 0,012	1 : 1,2	5	75
	2,4	0,01 : 0,012	1 : 1,2	4	70
	3,3	0,01 : 0,012	1 : 1,2	0,8	85
	3,3	0,01 : 0,01	1 : 1	1	68
	3,3	0,01 : 0,014	1 : 1,4	0,8	83
	3,3	0,01 : 0,015	1 : 1,6	1	63
	3,3	0,01 : 0,011	1 : 1,1	1	65
	3,3	0,01 : 0,012	1 : 1,2	2	40
	3,3	0,01 : 0,012	1 : 1,2	2,5	85
	3,3	0,01 : 0,012	1 : 1,2	1	85

* Выход соединения III дан по ГЖХ.

Т а б л и ц а 2

Влияние различных факторов на выход 2,5-диметилтиофена в реакции 2,5-диметилфурана с сульфидом цинка в абс. этаноле, насыщенном HCl*

$T, ^\circ\text{C}$	$C_0, \text{HCl, н.}$	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
50	2,4	1,0	70
	2,0	1,5	77
	3,3	0,5	60
	4,0	0,5	69
60	2,4	0,5	51
	3,3	0,25	40

* Начальная концентрация субстрата I и ZnS в реакционной смеси 0,01 и 0,012 моль соответственно; соотношение субстрат I : ZnS (моль) 1 : 1,2.

Соединения I,II синтезированы по известным методикам [2].

2,5-Диметилтиофен (III). К раствору 5,2 г (0,04 моль) соединения I и 6,5 г (0,065 моль) сульфида цинка в 220 мл этанола приливают 83 мл соляной кислоты (11,8 н.). Реакцию ведут при постоянном перемешивании и нагревании до 40 °С. По мере расходования исходного соединения через интервалы в 20...30 мин добавляют новые порции субстрата, сульфида цинка и кислоты. Последнюю добавляют в реакционную смесь в количестве, необходимом для поддержания кислотности среды в пределах 3,0...3,3 н. Всего в реакцию берут 126 г (1,3 моль) соединения I, 153 г (1,56 моль) сульфида цинка и 300 мл кислоты. В процессе реакции 2,5-диметилтиофен выделяется в виде светло-желтого масла в верхней части реактора. По окончании реакции его отделяют и перегоняют. Отбирают фракцию с $T_{\text{кип}} 135...137 ^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,5145$. Выход 117,5 г (80%). Лит. данные [5]: $T_{\text{кип}} 137,5 ^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,5142$.

2-(3-Гидроксипропил)-5-метилтиофен (IV). Реакцию проводят аналогично, используя в качестве начальной загрузки 7,5 г (0,05 моль) соединения II и 5,8 г (0,06 моль) сульфида цинка в 220 мл этанола и 87 мл соляной кислоты (11,8 н.). Всего в реакцию берут 154 г (1 моль) соединения II, 117 г (1,2 моль) сульфида цинка и 240 мл соляной кислоты. После отделения верхний слой промывают водой, экстрагируют эфиром, сушат прокаленным $MgSO_4$, перегоняют в вакууме, собирая фракцию с $T_{кип}$ 100...102 °С (2 мм); n_D^{20} 1,5196. Лит. данные [2]: $T_{кип}$ 100...101 °С (2 мм), n_D^{20} 1,5200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко В. Г., Маркушина И. А., Губина Т. И. // ДАН. — 1980. — Т. 255. — С. 1144.
2. Харченко В. Г., Губина Т. И., Маркушина И. А. // ЖОРХ. — 1982. — Т. 18. — Вып. 2. — С. 394.
3. Харченко В. Г., Губина Т. И., Воронин С. П., Маркушина И. А. // ХГС. — 1986. — № 11. — С. 1144.
4. Луни А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии. — М.: Мир, 1991. — 376 с.
5. Hartough H. D. Thiophene and Its Derivatives. — N. Y.: Intersci. Publ., 1952. — 533 p.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410026,
Россия

Поступило в редакцию 06.01.99