

УДК 547.722+543.544

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА**

**В. И. Якерсон, Я. Л. Данюшевский, Я. Л. Гольдфарб**

Институт органической химии Академии наук СССР, Москва

Поступило 19 IX 1964

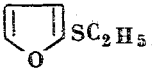
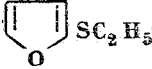
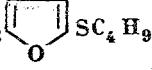
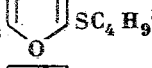

При помощи газо-жидкостной хроматографии проведено разделение сульфидов фуранового ряда и производных фурилтенилметана. Рассчитаны теплоты растворения в полиэтиленгликольадипинате, нанесенном на обработанный щелочью диатомитовый кирпич. Обсуждено взаимодействие со стационарной фазой.

В настоящее время значение газо-жидкостной хроматографии вышло за пределы возможностей ее как аналитического метода. Сравнительная хроматографическая характеристика является мерой полярности вещества и его структурных особенностей. В этом отношении представляет значительный интерес сопоставление хроматографического поведения некоторых гетероциклических соединений, в частности однопипных производных фурана и тиофена. Близость электронной структуры, геометрии и, в определенных пределах, температур кипения делает такое сопоставление весьма интересным.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения некоторых производных фурана, в основном сульфидов, в условиях газо-жидкостной хроматографии. Отметим, что несколько лет назад была разрабо-

Таблица 1

Время удерживания ( $t_R$ ), относительные удерживаемые объемы ( $V_R^{отн}$ ), теплоты испарения ( $\Delta H_v$ ) и теплоты растворения ( $\Delta H_p$ ) сульфидов фурана в полиэтиленгликольадипинате (20 вес. %), нанесенном на обработанный щелочью диатомитовый кирпич

№№ п.п.	Соединение	Т. кип. при 760 мм рт. ст., °С	137°		180°		210°		$\Delta H_p$ , ккал/ моль	$\Delta H_v$ , ккал/ моль
			$t_R$ , мин	$V_R^{отн}$	$t_R$ , мин	$V_R^{отн}$	$t_R$ , мин	$V_R^{отн}$		
1	 SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	158—160	2,0	0,78	0,92	0,88	—	—	11,0	9,0
2	CH <sub>3</sub> -  SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	179—180	2,55	1,0	1,05	1,0	0,6	1,0	12,2	9,5
3	CH <sub>3</sub> -  SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	218—219	5,0	1,96	1,53	1,46	0,78	1,41	13,6	10,4
4	CH <sub>3</sub> -  SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -i	209—210	3,9	1,53	1,34	1,28	—	—	—	—
5	CH <sub>3</sub> - 	65	0,55	0,22	—	—	0,39	0,71	—	—

тана методика хроматографического разделения гомологов фурана и тетрагидрофурана<sup>1</sup>.

В табл. 1 и 2 сведены данные по временам удерживания ( $t_R$ ) и относительным удерживаемым объемам некоторых производных фурана и тиофена при 137, 180 и 210°. Для производных с одним фурановым кольцом наблюдается прямолинейная зависимость  $\lg V_R^{\text{отн}}$  от температуры кипения вещества (рис. 1), с углом наклона  $3,5 \cdot 10^{-3} \Delta \lg V_R$  на 1° (при 210°), которую можно, в частности, использовать для идентификации неизвестных компонентов в смеси. Появление дополнительного тиофенового кольца, соединенного с фурановым через метиленовый мостик, увеличивает селективность разделения в 2 раза ( $7 \cdot 10^{-3} \Delta \lg V_R$  на 1° при 210°). При этом и дитиенилметаны и фурилдитиенилметаны укладываются в одну линейную зависимость. Отсюда, по-видимому, можно сделать вывод, что основную роль во взаимодействии с фазой играют подвижные  $\pi$ -электроны кольца, а не алкилмеркаптогруппа. Взаимодействие стационарной фазы с тиофеновым и фурановым кольцами практически одинаковое. Интересно, что взаимодействие дифенилметана с фазой значительно меньше, чем соответствующих производных фурана и тиофена (значение удерживаемого объема дифенилметана даже в логарифмической шкале лежит ниже прямолинейной зависимости для производных фурана и тиофена). Как и следовало ожидать, с увеличением темпера-

Таблица 2

Время удерживания ( $t_R$ ), относительные удерживаемые объемы ( $V_R^{\text{отн}}$ ) сульфидов фурана и производных дитиенил- и фурилдитиенилметана

Соединение	Т. кип. при 760 мм рт. ст., °C	210°	
		$t_R$ , мин	$V_R^{\text{отн}}$
	179—180	0,6	1,0
	195	0,63	1,05
	240—245	1,45	2,42
	305	5,2	8,7
	305	5,0	8,3
	230	1,6	2,67
	215	1,5	2,50
	260	2,65	4,42
	285	4,2	7,0

туры опыта с 137 до 210° селективность разделения сульфидов фуранового ряда падает.

Температурная зависимость исправленного удерживаемого объема позволила нам определить теплоту растворения ( $\Delta H_p$ ) в полиэтиленгликольдипинате. Экспериментально определяемая теплота растворения ( $\Delta H_p$ ) включает в себя теплоту испарения ( $\Delta H_v$ ) и избыточную теплоту

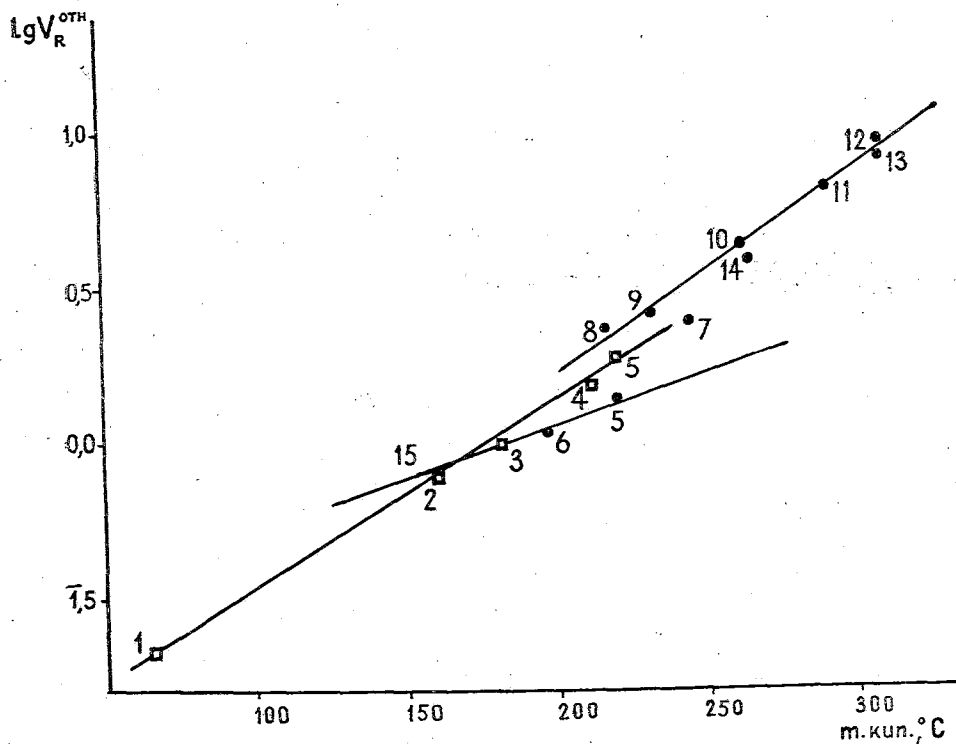
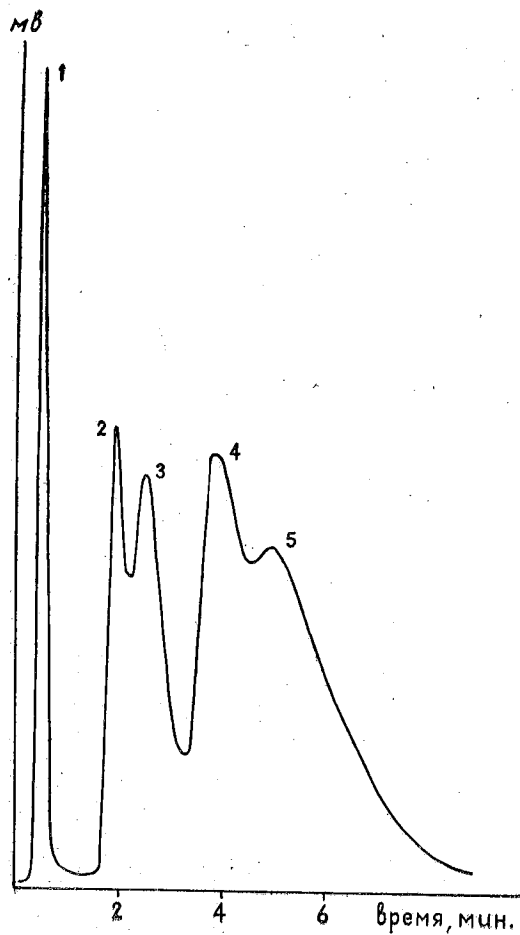


Рис. 1. Зависимость между относительными удерживаемыми объемами и температурой кипения.  $\square$  — 137°,  $\bullet$  — 210°. Обозначение точек: 1 — силван, 2 — 2-этилмеркаптофуран; 3 — 5-этилмеркапто-2-метилфуран; 4 — 5-изобутилмеркапто-2-метилфуран; 5 — 5-н-бутилмеркапто-2-метилфуран; 6 — 5-этилмеркапто-2-этилфуран; 7 — 2,5-бис-(этилмеркапто)фуран; 8 — 2-фурил-2-тиенилметан; 9 — 2-метил-5-(2-фурфурил)тиофен; 10 — ди(2-тиенил)метан; 11 — бис-(5-метил-2-тиенил)метан; 12 — этил(5-фурфурилтиенил-2)сульфид; 13 — этил[5-(тиенил-2)фурил-2]сульфид; 14 — дифенилметан; 15 — диэтилдисульфид.

растворения ( $\Delta \bar{H}_s^E$ )<sup>5</sup>. В случае образования идеальных растворов избыточная теплота растворения равна нулю и теплота растворения равна теплоте испарения. Во всех случаях  $\Delta \bar{H}_s^E$  отрицательно; таким образом, при растворении имеют место экзотермический эффект и отрицательные отклонения от закона Рауля, свидетельствующие в пользу взаимодействия вещества со стационарной фазой.

На рис. 2 показано разделение при 137° сульфидов фурана с одним фурановым кольцом; последний по времени выхода компонент имеет т. кип. 219°; все разделение пятикомпонентной смеси занимает 8 минут. Время удерживания возрастает по мере роста числа углеродных атомов в молекуле; при разветвлении алкильной части заместителя темпера-

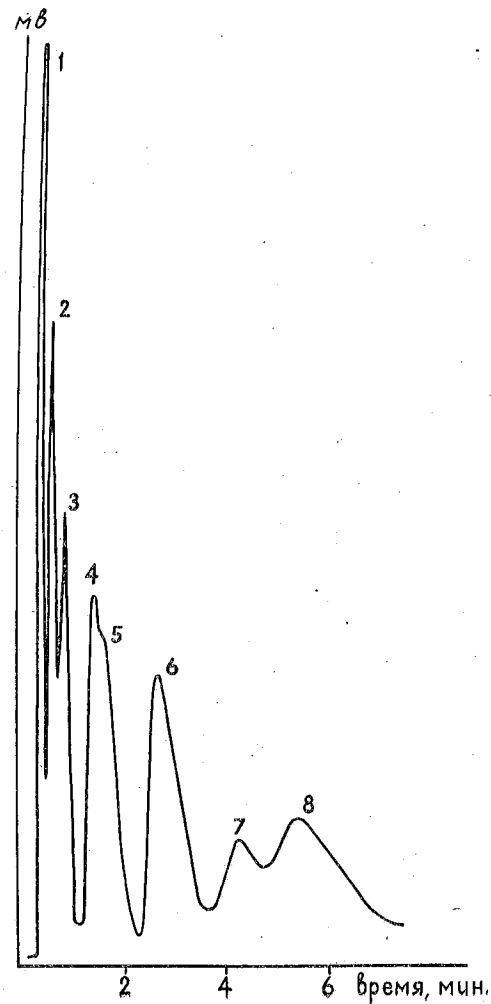


←

Рис. 2. Хроматограмма смеси сульфидов фуранового ряда. Колонка: полиэтиленгликольадипинат на диатомитовом кирпиче, обработанном щелочью, 137°. Обозначения пиков: 1 — сивьян, 2 — 2-этилмеркаптофуран; 3 — 5-этилмеркапто-2-метилфуран; 4 — 5-изобутилмеркапто-2-метилфуран; 5 — 5-н-бутилмеркапто-2-метилфуран.

→

Рис. 3. Хроматограмма смеси производных фурана и тиофена. Колонка, см. подпись под рис. 2; 210°. Обозначения пиков: 1 — растворитель, 2 — 5-этилмеркапто-2-метилфуран, 3 — 5-н-бутилмеркапто-2-метилфуран; 4 — 2-фурил-2-тиенилметан; 5 — 2-метил-5-(2-фурил)тиофен; 6 — ди(2-тиенил)метан; 7 — бис-(5-метил-2-тиенил)метан; 8 — этил[5-(тиенил-2)фурил-2]сульфид.



тура кипения падает, и, соответственно, уменьшается время удерживания. На рис. 3 показана хроматограмма при 210° семикомпонентной смеси, в основном производных 2-фурил-2-тиенил- и ди-2-(тиенил)метана; последний по времени выхода компонент имеет т. кип. 305°; все разделение занимает 7 минут. В отличие от предыдущего случая введение метильной группы оказывается недостаточным для разделения и 2-метил-5-(2-фулфурил)тиофен выходит в виде перегиба на пике 2-фурил-2-тиенил-метана. Ди(2-тиенил)метан обладает более высокой температурой кипения, чем 2-тиенил-2-фурилметан и, соответственно, он и элюируется позже. 5-*n*-Бутилмеркапто-2-метилфуран и 2-фурил-2-тиенилфуран обладают примерно одной и той же температурой кипения (215—218°); тем не менее последний выходит позже, подтверждая сделанный выше вывод о том, что взаимодействие стационарной фазы с тиофеновым или фурановым кольцом больше, чем с алкилмеркаптогруппой. К аналогичному выводу можно прийти, сравнивая время удерживания 2,5-бис-(этилмеркапто)фурана со временем удерживания, например, 2-фурил-2-тиенилметана.

Разработанная методика хроматографического разделения позволяет определять индивидуальность и направление превращения веществ. Этил(5-фулфурилтиенил-2)сульфид, полученный действием бутиллития, серы и йодистого этила на 2-фурил-2-тиенилметан, представляет собой, вероятно, не индивидуальное вещество, а смесь этил(5-фулфурилтиенил-2)сульфида и этил[5-(тиенил-2)фурил-2]сульфида, т. е. металлизирование идет не только в тиофеновое, но и в фурановое кольцо. В отличие от этого этил(5-фулфурилтиенил-2)сульфид, полученный из 2-этилмеркаптотиофена<sup>6</sup> и хлористого фулфурила, является индивидуальным веществом. Столь же индивидуальным по условиям синтеза являлся и этил(5-тиенилфурил-2)сульфид, полученный из этилмеркаптофурана<sup>2</sup>, бутиллития и тиенилхлорида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось на газо-жидкостном хроматографе ЛХМ-2 конструкции СКБ ИОХ АН СССР, с детектором по теплопроводности; в качестве газа-носителя использовался гелий. Хроматографическое поведение производных фурана изучалось на стационарной фазе [полиэтиленгликольадипинат (20 вес. %)], нанесенной на диатомитовый кирпич, предварительно обработанный спиртовым раствором щелочи; фракция твердого носителя 0,25—0,5 мм, длина медной спиральной колонки 2,6 м, внутренний диаметр 6 мм. Скорость газа поддерживалась постоянной в интервале 66—72 мл/мин. Предварительная обработка щелочью позволила хроматографировать и низко- и высококипящие производные. Получение веществ описано ранее<sup>2-4</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, В. В. Ан, В. Л. Лебедев, Зав. лаб., 1961, 27, 976.
2. Я. Л. Гольдфарб, Я. Л. Данюшевский, М. А. Виноградова, ДАН, 1963, 151, 332.
3. Я. Л. Гольдфарб, Я. Л. Данюшевский, ЖОХ, 1961, 31, 3654.
4. Я. Л. Гольдфарб, Я. Л. Данюшевский, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1361.
5. D. H. Desty, W. T. Swanton, J. Phys. Chem., 1961, 67, 766.
6. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, ЖОХ, 1959, 29, 2034.

## CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR OF SOME DERIVATIVES OF FURAN

V. I. Yakerson, Ya. L. Danyushevsky, Ya. L. Goldfarb

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences,  
USSR, Moscow*Received September 19, 1964*

The sulphides of furan and di(2-thienyl)- and 2-furyl-2-thienylmethane derivatives have been separated by using gas-liquid chromatography. The behaviour of substances with boiling point 160—305° was investigated against stationary-phase polyethyleneglykol adipate coated diatomic firebrick. The solid support was previously treated with alkali.  $\pi$ -Electrons of the ring rather than the alkylmercapto group play the basic part in the interaction with the stationary phase. The interaction of the stationary phase with the thiophene ring and with the furan ring is practically identical.

---