

А. Ю. Егорова, В. А. Седавкина, Н. А. Морозова

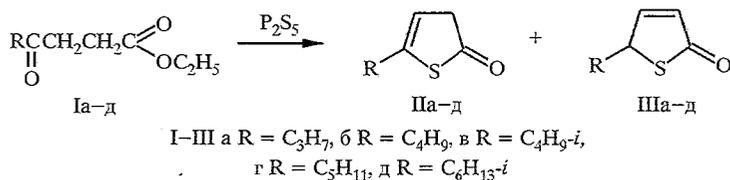
**ТИОНИРОВАНИЕ 5-АЛКИЛ-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ
И ИХ НЕЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ — ЭФИРОВ
4-ОКСОАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ**

Изучено тионирование 5-*R*-3Н-фуран-2-онов и эфиров 4-оксоалкановых кислот с применением пентасульфида фосфора и реактива Лавессона. Установлено, что структура продуктов реакции зависит от тионирующего агента. Разработаны препаративные методы синтеза 5-*R*-5Н- и 5-*R*-3Н-тиофен-2-онов и 5-*R*-3Н-фуран-2-тионов.

5-Алкил-3Н-тиофен-2-оны относятся к малоизученной группе гетероциклических соединений, что связано с препаративными трудностями их синтеза. Перспективными синтонами указанных гетероциклов являются сложные эфиры 4-оксоалкановых кислот, содержащие два электрофильных центра, положение которых определяет их способность к гетероциклизации.

Ранее [1] был предложен способ получения 5-*R*-3Н-тиофен-2-онов, основанный на обработке сложных эфиров 4-оксоалкановых кислот сероводородом в кислой среде. При этом образуется смесь продуктов, а выход целевого тиофен-2-она составляет лишь 9...15%.

В настоящей работе представлены результаты исследований реакции этиловых эфиров 4-оксоалкановых кислот с пентасульфидом фосфора в отсутствие растворителя, а также тионирования 5-алкил-3Н-фуран-2-онов пентасульфидом фосфора и реактивом Лавессона.



При нагревании до 70...80 °С соединений Ia—д и пентасульфида фосфора (мольное соотношение I : P₂S₅ 5 : 1) в атмосфере CO₂ нами были получены смеси изомерных 5-*R*-3Н- (IIa—д) и 5-*R*-5Н-тиофен-2-онов (IIIa—д). По данным ГЖХ, соотношение 3Н- и 5Н-форм тиофен-2-онов составляет в среднем 53,5 : 46,5. Содержание 3Н-изомера удается повысить до 65...69% в результате обработки реакционных смесей 1N раствором NaOH.

Различие физико-химических характеристик позволяет разделять изомерные тиофен-2-оны фракционированием в вакууме и выделять индивидуальные соединения IIa—д и IIIa—д (табл. 1).

Строение соединений IIa—д и IIIa—д подтверждено данными ИК спектров и ПМР. Так, полоса поглощения группы C=O нес сопряженных тиолактонов IIa—д находится в области 1750...1745 см⁻¹. В спектрах соединений IIIa—д эта полоса смещена в более длинноволновую область и наблюдается при 1710...1695 см⁻¹.

В спектрах ПМР продуктов IIa—д имеется триплетный сигнал винильного протона в области 5,42...5,45 м. д., а также дублет двух протонов при атоме С(3) цикла в области 3,34...3,36 м. д. В области 6,02...6,25 (д) и

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			$T_{\text{кип}}/10$ мм рт. ст., °C	n_D^{20}	Выход, %
		C	H	S			
IIa	C ₇ H ₁₀ OS	<u>59,37</u>	<u>7,27</u>	<u>22,78</u>	130...132	1,4575	52
		59,15	7,04	22,53			
IIб	C ₈ H ₁₂ OS	<u>61,76</u>	<u>7,73</u>	<u>20,78</u>	135...137	1,4634	52
		61,53	7,69	20,51			
IIв	C ₈ H ₁₂ OS	<u>61,84</u>	<u>7,81</u>	<u>20,93</u>	130...132	1,4671	55
		61,53	7,69	20,51			
IIг	C ₉ H ₁₄ OS	<u>63,81</u>	<u>8,56</u>	<u>19,10</u>	144...145	1,4671	52
		63,52	8,23	18,81			
IIд	C ₁₀ H ₁₆ OS	<u>65,35</u>	<u>8,83</u>	<u>17,55</u>	150...152	1,4685	56
		65,27	8,77	17,43			
IIIa	C ₇ H ₁₀ OS	<u>59,33</u>	<u>7,10</u>	<u>22,70</u>	137...139	1,5002	18
		59,15	7,04	22,53			
IIIб	C ₈ H ₁₂ OS	<u>61,66</u>	<u>7,75</u>	<u>20,43</u>	142...145	1,5045	15
		61,53	7,69	20,51			
IIIв	C ₈ H ₁₂ OS	<u>61,70</u>	<u>7,75</u>	<u>20,76</u>	135...138	1,5055	15
		61,53	7,69	20,51			
IIIг	C ₉ H ₁₄ OS	<u>63,76</u>	<u>8,43</u>	<u>19,10</u>	150...153	1,5075	17
		63,52	8,23	18,81			
IIIд	C ₁₀ H ₁₆ OS	<u>65,40</u>	<u>8,85</u>	<u>17,60</u>	155...158	1,5083	12
		65,27	8,77	17,43			
IVa	C ₈ H ₁₂ OS	<u>61,66</u>	<u>7,80</u>	<u>19,90</u>	138...140	1,4638	35
		61,53	7,69	20,51			
IVб	C ₉ H ₁₄ OS	<u>63,70</u>	<u>8,30</u>	<u>18,95</u>	140...143	1,4650	45
		63,52	8,23	18,81			

7,30...7,50 (м) изомерных соединений IIIa—д, отмечены сигналы винильных протонов при атомах C(3) и C(4), а также мультиплет протона при атоме C(5) в области 4,40...4,43 м. д. (табл. 2, 3).

Таблица 2

Спектры ПМР 5-R-3H-тиофен-2-онов (II)

Соединение	Химические сдвиги протонов, δ , м. д.		
	R (м)	3-Н (д, 2H)	4-Н (т, 1H)
IIa	0,87...2,30 (7H)	3,34	5,42
IIб	0,87...2,30 (9H)	3,36	5,40
IIв	0,89...2,32 (9H)	3,35	5,44
IIг	0,89...2,35 (11H)	3,36	5,42
IIд	0,87...2,40 (13H)	3,36	5,45

Исследование тионирования 3H-фуран-2-онов (IVa,б), являющихся внутренними сложными эфирами енольной формы 4-оксоалкановых кислот, пентасульфидом фосфора и реактивом Лавессона, позволяющим в большинстве случаев получать количественные выходы продуктов [2], показало, что строение образующихся при этом соединений зависит от используемого в реакции тионирующего реагента.

Строение соединений Va,б подтверждено наличием в ИК спектрах полос поглощения в области 1025...1020 (характерны для группы C=S), 1050, 1125 (интенсивные полосы эфирной группы) и 1695...1685 см⁻¹ (характерны для несопряженной связи C=C).

Таким образом, использование пентасульфида фосфора для тионирования этиловых эфиров 4-оксоалкановых кислот приводит к «тиолактонизации» исходных субстратов и является препаративно наиболее удобным способом получения 5-R-3H-тиофен-2-онов II, в то время как реактив Лавессона представляет собой более удобный реагент при получении 5-R-3H-фуран-2-тионов V.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Varian FT-80A. Растворитель CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на спектрометре Spcoгd M-80 в капиллярном слое. Ход реакции и индивидуальность полученных продуктов контролировали методом ГЖХ. Хроматограф ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором. Сорбент — инзенский кирпич марки ТНД-ТС-М (фракция 0,25...0,35 мм), модифицированный 2% КОН и пропитанный 15% апиэ-зона-1.

Исходные этиловые эфиры 4-оксоалкановых кислот (Ia—д) синтезированы по методике работы [3], 5-R-3H-фуран-2-оны (IVa,б) — по методике работы [4]. Реактив Лавессона получен известным методом [2].

Характеристики синтезированных соединений IIa—д, IIIa—д и Va,б представлены в табл. 1.

5-R-3H-Тиофен-2-оны (IIa—д) и 5-R-5H-тиофен-2-оны (IIIa—д). Смесь 0,1 моль этилового эфира 4-оксоалкановой кислоты I и 0,05 моль пентасульфида фосфора выдерживают в токе инертного газа (CO₂) при 95...100 °C 1 ч. К реакционной массе при охлаждении до 0 °C добавляют 10 мл 20% раствора NaOH и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат MgSO₄, растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме, выделяя продукты IIa—д и IIIa—д.

5-R-3H-Фуран-2-тионы (Va,б). Смесь 0,01 моль фуранона IV и 0,005 моль реактива Лавессона кипятят в 10 мл абсолютного ксилола 2 ч. После охлаждения растворитель отгоняют, остаток очищают на колонке с Al₂O₃, элюируя продукт V гексаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunet J., Paguer O., Pioult P. // Phosphorous and Sulfur. — 1977. — Vol. 3. — P. 377.
2. Cava M. P., Levinson M. // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 5061.
3. Пономарев А. А., Седавкина В. А. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 984.
4. Седавкина В. А., Морозова Н. А., Егорова А. Ю., Остроумов И. Г. // ХГС. — 1987. — № 4. — С. 451.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410600, Россия
e-mail: sorokin@scnit.saratov.su

Поступило в редакцию 08.12.97
После переработки 26.04.98