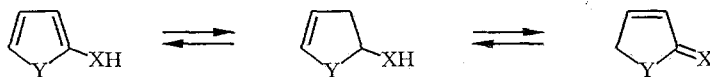


В. Ю. Введенский, Е. Д. Штефан, Р. Н. Малюшенко,
Э. Н. Дерягина

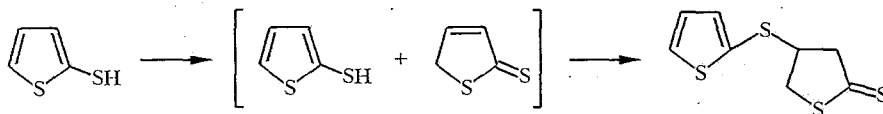
СИНТЕЗ И АВТОПРЕВРАЩЕНИЯ ФУРАНТИОЛОВ И -СЕЛЕНОЛОВ

Фурантиолы и -селенолы синтезированы по модифицированной методике через литийорганические производные с промежуточным получением их триметилсилиловых эфиров. Показано, что как тиолы, так и селенолы подвергаются автопревращениям при стоянии на воздухе и в присутствии триэтиламина с образованием фурилтио (селено)замещенных тию (селено)бутиролактонов.

Как известно, потенциальные 2-гидроксипроизводные фурана, тиофена и селенофена существуют, преимущественно, в виде неопределенных лактонов, в то время как для соответствующих тиолов таутомерия не обнаружена физико-химическими методами ни в жидкой, ни в газовой фазе, ни в растворах (использовались данные ИК и спектров ПМР, величины потенциалов ионизации и дипольных моментов) [1].



Однако таутомерная форма 2-тиофентиола ранее была зафиксирована химически при его автоотилировании в 4-(2-тиенилтио)тетрагидротиофен-2-тион [2, 3]:



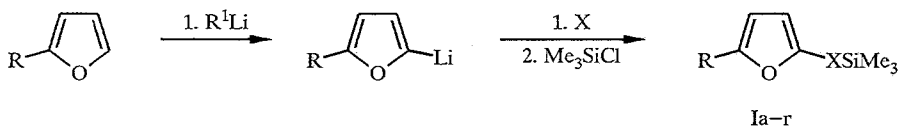
Подобная реакция возможна и для 2-тиофенселенола, однако фрагмент C=Se восстанавливается непрореагировавшим селенолом до метиленовой группы [4].

В связи со сказанным выше представляло интерес изучить аналогичные автопревращения 2-фурантиолов и -селенолов.

5-Метил-2-фурантиол впервые получен [1] с выходом 40% последовательной обработкой сивлана *n*-бутиллитием, серой и кислотой. Аналогично [5] реакцией фурана с фениллитием, серой (селеном) и кислотой синтезировали 2-фурантиол и -селенол. Первый был выделен в следовых количествах, отмечено его превращение в желтое масло при стоянии в контакте с воздухом в течение ночи. Селенол выделить не удалось.

Низкая стабильность фурантиолов и -селенолов заставила нас изменить схему их синтеза. Основой предложенной схемы явилась обработка тиолятов и -селенолятов лития триметилхлорсиланом вместо кислоты. Это позволило

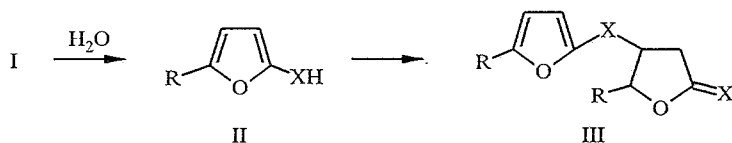
выделить соответствующие тиолы и селенолы в виде устойчивых триметилсилиловых эфиров I:



Ia, в R¹ = Ph; Ib, г R¹ = Bu; а R = H, X = S; б R = Me, X = S;
в R = H, X = Se; г R = Me, X = Se

Сами тиолы и селенолы в дальнейшем получали гидролизом эфиров I стехиометрическим количеством воды. При этом фурантиолы имели желтую, а селенолы — ярко-красную окраску, что в последнем случае наводило на мысль о присутствии в смеси их таутомерных форм (соединения, содержащие группу C=Se, ярко окрашены, тогда как, например, селенофенол практически бесцветен). Однако в спектрах ПМР зафиксированы только сигналы селенольной формы.

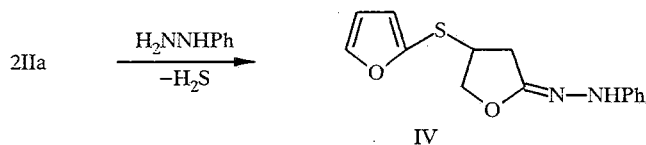
Тиолы IIa, б и селенолы IIв, г мгновенно превращаются в соответствующие димеры III в присутствии каталитического количества триэтиламина. В отсутствие катализатора полная димеризация тиолов протекает приблизительно за сутки, селенолов — за 1 ч.



Положение равновесия в системе мономер — димер для 2-тиофентиола таково, что концентрация мономерного тиола составляет несколько процентов [2]. Кроме того, образование 4-(2-тиенилтио)тетрагидротиофен-2-тиона сопровождается получением 2,2'-дитиенилсульфида. 5-Метил-2-тиофентиол не образует димера даже в присутствии триэтиламина. В случае же фурантиолов IIa, б реакция автотиолирования протекает спонтанно и не сопровождается побочными процессами. Равновесие ее сильно сдвинуто в сторону образования димера, поскольку свободные тиолы не зафиксированы в спектрах ПМР. Сильным сдвигом вправо равновесия тиол ⇌ димер объясняется, по-видимому, и относительная устойчивость 4-(2-фурилселено)тетрагидрофуран-2-селенонов IIIв, г: отсутствие в реакционной смеси свободного селенола делает невозможным восстановление группы C=Se в CH₂ [см. выше].

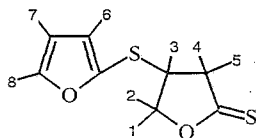
Таким образом, 2-фуранхалькогенолы более склонны к автопревращениям в димеры III, чем их тиофеновые аналоги.

Значительно легче, чем в случае 2-тиофентиола [6], протекает и реакция 2-фурантиола с фенилгидразином:



Однако аналогичное взаимодействие 2-фуранселенола IIв, хотя и протекает чрезвычайно бурно, не приводит к соединению IV, а сопровождается образованием неопределенных соединений (сигналы 6,98, 5,23, 4,48 м. д. в спектре ПМР). Мы предполагаем дополнительно изучить эту реакцию.

В спектрах ПМР димеров III все пять протонов тетрагидрофуранового фрагмента оказываются магнитно неэквивалентными вследствие неплоского строения цикла и наличия в нем асимметрического центра, что проявляется в спектре в виде комбинации: д. д (5-Н), д. д (4-Н), м (3-Н), д. д (2-Н), д. д (1-Н) (в порядке увеличения δ):



Благодаря наличию метильной группы димеры IIIб,г могут существовать в виде *цис*- и *транс*-форм, однако предпочтительно образуется лишь одна из них, а содержание второй не превышает 5%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (если не указано другое) зарегистрированы на приборе Bruker WP-200 SY, хромато-масс-спектры — на приборе LKB-2091, 70 эВ, капиллярная колонка, 25 м, SE-30, 135...240 °C (8 град/мин).

2-Триметилсилилтиофуран (Iа, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OSSi}$). К раствору 0,3 моль PhLi в 200 мл эфира добавляют по каплям 10 г (0,147 моль) фурана и смесь кипятят 4 ч, затем охлаждают до -60°C , добавляют 4,48 г (0,14 моль) серы и медленно поднимают температуру до комнатной. Уже при -25°C наблюдается сильное загустение смеси — выпадение осадка фурилтиолята лития. После добавления 16,3 г (0,15 моль) Me_3SiCl (-30°C) смесь оставляют на ночь. После упаривания эфира, фильтрования и вакуумной перегонки ($T_{\text{кип}} 65...70^\circ\text{C}/15$ мм рт. ст.) получают 13,6 г соединения Iа (54%). Спектр ПМР (прибор Jeol FX-90, CDCl_3): 0,29 (9H, SiMe₃), 6,31 (1H, 3-Н), 6,31 (1H, 4-Н), 7,41 (1H, 5-Н).

5-Метил-2-триметилсилилтиофуран (Iб, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OSSi}$). К 100 мл раствора *n*-BuLi (0,12 моль) в эфире при охлаждении до -5°C добавляют в течение 15 мин 9,8 г (0,12 моль) свежеперегнанного силъвана. Затем охлаждение удаляют и смесь кипятят 4 ч, вновь охлаждают до -5°C и за 30 мин добавляют 3,8 г серы. Смесь кипятят в течение 1 ч для растворения серы, охлаждают до -5°C , добавляют 14 г (0,13 моль) Me_3SiCl и вновь кипятят в течение 1 ч. Затем эфир упаривают и после фильтрования смесь перегоняют в вакууме. Выделяют 7 г соединения Iб ($T_{\text{кип}} 67...72^\circ\text{C}/7$ мм рт. ст.), $n_D 1,4960$. Выход 31%. Спектр ПМР (CDCl_3): 0,28 (9H, с, SiMe₃), 2,24 (3H, 5-Me), 5,91 (1H, 4-Н), 6,18 (1H, 3-Н). Масс-спектр [m/z (фрагмент, $I_{\text{отн}}$, %)]: 186 (M^+ , 44), 73 (Me₃Si, 100).

2-Триметилсилселенофуран (Iв, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OSeSi}$). К раствору 0,125 моль PhLi в 200 мл эфира добавляют по каплям 8,78 г (0,125 моль) фурана и смесь кипятят 4 ч, затем охлаждают до -60°C , добавляют 9,87 г (0,125 моль) селена, медленно поднимают температуру до комнатной и вновь кипятят 30 мин. Наблюдается выпадение осадка 2-фурилселенолята лития. После добавления 14,2 г (0,13 моль) Me_3SiCl (-30°C) смесь оставляют на ночь. После упаривания эфира, фильтрования и вакуумной перегонки ($T_{\text{кип}} 71,5...80^\circ\text{C}/11$ мм рт. ст.) получают 11,75 г соединения Iв (55%). Спектр ПМР (прибор Jeol FX-90, CDCl_3): 0,36 (9H, SiMe₃), 6,34 (1H, 3-Н), 6,34 (1H, 4-Н), 7,45 (1H, 5Н).

5-Метил-2-триметилселенофуран (Iг, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OSeSi}$) получают аналогично соединению Iб. Выход 43%. $T_{\text{кип}} 75...77^\circ\text{C}/7$ мм рт. ст. Спектр ПМР (CDCl_3): 0,36 (9H, SiMe₃), 2,26 (3H, 5-Me), 5,86 (1H, д, $J = 2,9$, 4-Н), 6,24 (1H, д, $J = 2,9$, 3-Н). Масс-спектр: 234 (M^+ , 11), 161 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 7), 73 (SiMe₃, 100).

2-Фурантиол (Ia, C₄H₄OS) получают в смеси с гексаметилдисилоксаном гидролизом соединения Ia стехиометрическим количеством воды с количественным выходом. Спектр ПМР (ацетон-D₆): 4,24 (1H, с, SH), 6,42 (1H, д. д, J_{3,4} = 3,3, J_{4,5} = 2,0 Гц, 4-Н), 6,5 (1H, д. д, J_{3,5} = 1,0, 3-Н), 7,59 (1H, д. д, 5-Н).

5-Метил-2-фурантиол (Iб, C₅H₆OS) получают в смеси с гексаметилдисилоксаном с количественным выходом гидролизом соединения Iб стехиометрическим количеством воды в присутствии каталитического количества HCl (0,01 н. раствор). Спектр ПМР (CDCl₃): 2,24 (3H, м, 5-Me), 3,41 (1H, д. д, J_{CH,3} = 1,9, J_{SH,5} = 1,0 Гц, SH), 5,94 (1H, д. д, J₃₄ = 3,0, J₄₅ = 1,0 Гц, 4-Н), 6,38 (1H, м, J₃₅ = 0,4 Гц, 3-Н). Масс-спектр: 114 (M⁺, 100), 113 (M⁺-H, 39).

2-Фуранселенол (Iв, C₄H₄OSe) получают аналогично соединению Ia. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,68 (1H, с, SH), 6,35 (1H, д. д, J₃₄ = 3,4, J₄₅ = 2,0 Гц, 4-Н), 6,55 (1H, д. д, J₃₅ = 1,0 Гц, 3-Н), 7,50 (1H, д. д, 5-Н).

5-Метил-2-фуранселенол (Iг, C₅H₆OSe) получают аналогично соединению Iб. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,53 (1H, SeH), 2,1 (3H, 5-Me), 5,94 (1H, 4-Н), 6,44 (1H, 3-Н).

4-(2-Фурилтио)тетрагидрофуран-2-тион (IIIa, C₈H₈O₂S₂). Добавляют к 1 г (0,0058 моль) соединения Ia 52 мкл (0,029 моль) воды и каталитическое количество триэтиламина. Наблюдается бурная реакция — гидролиз и автотилирование. Смесь расслаивается, при этом верхний слой представляет собой гексаметилдисилоксан, а нижний — вязкая жидкость — соединение IIIa. Выход, по данным спектра ПМР, близок к количественному. Спектр ПМР (прибор Jeol FX-90, CDCl₃): 4,62 (1H, д. д, J₁₂ = 10,2, J₁₃ = 5,3 Гц, 1-Н), 4,85 (1H, д. д, J₂₁ = 10,2, J₂₃ = 6,3 Гц, 2-Н), 3,84 (1H, м, 3-Н), 3,03 (1H, д. д, J₄₃ = 6,0, J₄₅ = 19,0 Гц, 4-Н), 3,37 (1H, д. д, J₅₃ = 7,9, J₅₄ = 19,0 Гц, 5-Н), 6,66 (1H, д. д, J₆₇ = 3,3, J₆₈ = 1,0 Гц, 6-Н), 6,41 (1H, д. д, J₇₆ = 3,3, J₇₈ = 2,0 Гц, 7-Н), 7,57 м. д. (1H, д. д, J₈₆ = 1,0, J₈₇ = 2,0 Гц, 8-Н). При попытке пернать полученное соединение в вакууме наблюдалась обратная реакция — образование фурантиола.

4-(5-Метил-2-фурилтио)-5-метилтетрагидрофуран-2-тион (IIIб, C₁₀H₁₂O₂S₂) получают аналогично соединению IIIa. T_{кпл} 145...147 °C/1 мм рт. ст. Спектр ПМР (ацетон-D₆): 1,47 (3H, д, J = 6,5 Гц, 1-CH₃), 4,88 (1H, д. д, J₂₁ = J₂₃ = 6,55 Гц, 2-Н), 3,5 (1H, м, 3-Н), 3,02 (1H, д. д, J₄₅ = 22,0, J₄₃ = 6 Гц, 4-Н), 3,5 (1H, д. д, J₅₃ = 10,0, J₅₄ = 22,0 Гц, 5-Н), 6,67 (1H, д, J₆₇ = 3,2 Гц, 6-Н), 6,12 (1H, д, J₇₆ = 3,2 Гц, 7-Н), 2,28 м. д. (3H, с, 8-CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 218,78 (C=S), 157,48 (C₍₈₎), 138,16 (C₍₆₎)=CO), 122,56 (C₍₅₎), 108,18 (C₍₇₎), 90,30 (C₍₃₎), 50,37 и 49,79 (C₍₂₎ и C₍₄₎), 18,64 (1-CH₃), 14,09 м. д. (8-CH₃). Масс-спектр: 228 (M⁺, 53%), 113 (5-метилфурил-2-S⁺, 100%).

4-(2-Фурилселено)тетрагидрофуран-2-селенол (IIIв, C₈H₈O₂Se₂) получают аналогично соединению IIIa. Спектр ПМР (ацетон-D₆): 4,73 (1H, д. д, J₁₂ = 10,4, J₁₃ = 4,6 Гц, 1-Н), 5,06 (1H, д. д, J₂₁ = 10,4, J₂₃ = 6,4 Гц, 2-Н), 4,12 (1H, м, 3-Н), 2,85 (1H, д. д, J₄₃ = 4,9, J₄₅ = 19,8 Гц, 4-Н), 3,16 (1H, д. д, J₅₃ = 7,6, J₅₄ = 19,8 Гц, 5-Н), 6,81 (1H, д. д, J₆₇ = 3,4, J₆₈ = 0,9 Гц, 6-Н), 6,50 (1H, д. д, J₇₆ = 3,4, J₇₈ = 2,1 Гц, 7-Н), 7,75 м. д. (1H, д. д, J₈₆ = 0,9, J₈₇ = 2,1 Гц, 8-Н). Спектр ЯМР ¹³C (Jeol FX-90, CDCl₃): 227,91 (C=Se), 147,20, 134,72, 121,84, 111,44 (4 аром. атома углерода), 84,12, 57,00, 35,55 м. д. (алифатические атомы углерода).

4-(5-Метил-2-фурилселено)-5-метилтетрагидрофуран-2-селенол (IIIг, C₁₀H₁₂O₂Se₂) получают аналогично соединению IIIa. Спектр ПМР (CDCl₃): 1,6 (3H, д, J = 6,5 Гц, 1-CH₃), 4,78 (1H, д. д, J₂₁ = 6,5, J₂₃ = 8,5 Гц, 2-Н), 3,20 (1H, м, 3-Н), 2,50 (1H, д. д, J₄₃ = 10,0, J₄₅ = 19,0 Гц, 4-Н), 3,37 (1H, д. д, J₅₃ = 8,0, J₅₄ = 19,0 Гц, 5-Н), 6,59 (1H, д, J₆₇ = 3,0 Гц, 6-Н), 6,00 (1H, д, J₇₆ = 3,0 Гц, 7-Н), 2,32 м. д. (3H, с, 8-CH₃).

4-(2-Фурилтио)-2-фенилгидразонотетрагидрофуран (IV, C₁₄H₁₄N₂O₂). Добавляют к 0,48 г (2,8 ммоль) эфира Ia 25 мкл (1,4 ммоль) воды и 0,14 г (1,4 ммоль) фенилгидразина. В результате бурной реакции образуется светло-желтое кристаллическое вещество. Спектр ПМР (Varian VXR-500, ацетон-D₆): 4,22 (1H, д. д, J₁₂ = 9,4, J₁₃ = 4,2 Гц, 1-Н), 4,56 (1H, J₂₁ = 9,4, J₂₃ = 5,9 Гц, 2-Н), 3,94 (1H, м, 3-Н), 2,60 (1H, д. д, J₄₃ = 4,7, J₄₅ = 16,7 Гц, 4-Н), 3,06 (1H, д. д, J₅₃ = 7,7, J₅₄ = 16,7 Гц, 5-Н), 6,74 (1H, д. д, J₆₇ = 3,3, J₆₈ = 0,9 Гц, 6-Н), 6,50 (1H, д. д, J₇₆ = 3,3, J₇₈ = 2,0 Гц, 7-Н), 7,71 (1H, д. д, J₈₆ = 0,9, J₈₇ = 2,0 Гц, 8-Н), 6,65 (1H, *n*-H, фенила), 7,01 (2H, *o*-H, фенила), 7,12 м. д. (*m*-H, фенила).

Авторы выражают глубокую признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за предоставленный грант (93-03-08837).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cederlund B., Lantz R., Hernfeldt A.-B., Thornstad O., Undheim K.* // Acta Chem. Scand. B. — 1977. — Vol. 31. — P. 198.
2. *Введенский В. Ю., Зинченко С. В., Шкарупа Т. А., Корчевин Н. А., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.* // ДАН. — 1989. — Т. 305. — С. 624.
3. *Ponticello G. S., Habecker C. N., Varga S. L., Pitzemberger S. M.* // J. Org. Chem. — Vol. 54. — P. 3223.
4. *Введенский В. Ю., Зинченко С. В., Штефан Е. Д., Ульев М. В., Жникин А. Р., Шкарупа Т. А., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.* // ДАН. — 1991. — Т. 320. — С. 96.
5. *Niwa E., Aoki H., Tanaka H., Munakata K., Namiki M.* // Chem. Ber. — 1966. — Bd 99. — S. 3215.
6. *Введенский В. Ю., Шкарупа Т. А., Зинченко С. В., Жникин А. Р., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г.* // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 2237.

Институт органической химии,
Иркутск 664033

Поступило в редакцию 02.06.94