

Ф. М. Латыпова\*, М. А. Парфенова<sup>а</sup>, Н. К. Ляпина<sup>а</sup>

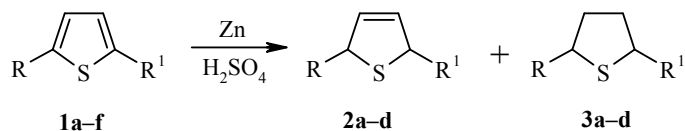
## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОФЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ЦИНКА

Алкилзамещённые тиофены гидрируются системой  $Zn-H_2SO_4$  до соответствующих 2,5-дигидротиофенов и тиофанов. На примере 2-формил- и 2-ацетилтиофена установлено, что в замещённых тиофенах наряду с гидрированием ароматического кольца происходит одновременное восстановление заместителя до алкильной группы. Экспериментально подобраны оптимальные условия гидрирования.

**Ключевые слова:** серная кислота, тиофен, цинк, алкильная группа, восстановление, гидрирование, хроматография.

Гидрирование тиофенов с сохранением циклического скелета является нелёгкой задачей. К наиболее распространённым методам относится каталитическое гидрирование тиофенов молекулярным водородом. Реакция начинается при температуре выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $0.5\text{ МПа}$ . В продуктах реакции, кроме целевых, в значительных количествах содержатся сероводород и углеводороды. С увеличением времени контакта растут выходы тиофана и продуктов гидрогенолиза [1–4]. По активности и селективности при гидрировании тиофенов наиболее эффективны сульфиды Pd, W и Mo. Реакция при температуре  $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $0.1\text{ МПа}$  в присутствии никельсодержащих цеолитов приводит к высоким выходам тиофанов, но активность катализатора значительно снижается через 30 мин – 1 ч работы [5]. В случае таких некаталитических методов гидрирования как метод Берча и его модификации с невысокими выходами образуется смесь соответствующих дигидротиофенов и пентентиолов [6–8]. В мягких условиях с высокими выходами тиофана протекает реакция ионного гидрирования системой  $HSiEt_3-CF_3COOH$ , основанная на протонировании субстрата в кислой среде с последующим переносом к нему гидрид-иона от триэтилсилана [9, 10]. Однако высокая цена и недоступность реагентов ограничивают применение этой реакции. Замена  $HSiEt_3$  на Zn приводит к изменению продуктов реакции – вместо тетрагидротиофенов образуются 2,5-дигидротиофены, известные как биологически активные вещества, синтез которых сопряжён с рядом трудностей [11, 12]. В условиях протонно-электронного восстановления тиофенов системой  $Zn-CF_3COOH$ , механизм гидрирования рассматривается как последовательный перенос одного протона от кислоты и двух электронов от металла [10]. Трифторуксусная кислота одновременно является донором протонов и хорошим растворителем. Однако с практической точки зрения актуальным является поиск новых систем гидрирования с привлечением более доступных кислот, в частности концентрированной серной кислоты.

Гидрирование алкилзамещённых тиофенов **1a-f** системой Zn-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к образованию 2,5-дигидротиофенов **2a-d** и тиофанов **3a-d** со значительным преобладанием первых. Наилучшие результаты были достигнуты при дробной подаче пыли Zn к интенсивно перемешиваемой смеси субстрата и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Этот факт, видимо, связан с дезактивацией поверхности цинка в концентрированной кислоте.



1-3 a-c R = H, a R<sup>1</sup> = Et, b R<sup>1</sup> = Me, c R<sup>1</sup> = Pr, d R = R<sup>1</sup> = Me;  
 1e,f R = H, e R<sup>1</sup> = CHO, f R<sup>1</sup> = COMe

В 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> гидрирование 2-этилтиофена **1a** практически не идёт. Увеличение кислотности до 89% позволило повысить выход 2-этил-2,5-дигидротиофена (**2a**) до 70%. Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 92% приводит к снижению выхода соединения **2a** до 38% и повышению выхода 2-этилтиофана (**3a**) до 20% (табл. 1). По условиям ионного гидрирования для протекания реакции необходимо образование достаточного количества карбокатионов в реакционной среде, что, видимо, не выполнимо при низких концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [8]. С повышением концентрации кислоты протонирование субстрата усиливается, и выход продуктов гидрирования увеличивается. Однако при больших концентрациях серной кислоты (>94%) наблюдается резкое снижение выхода гидрированных продуктов, что, по видимому, связано с ускорением побочных процессов.

Идентификация продуктов проводилась на основе данных ГЖХ-МС. Фракционная перегонка продуктов гидрирования соединения **1a** приводила к смеси, дающей два ГЖХ-МС пика: *m/z* 114 и *m/z* 116. По всей вероятности, 1-й пик соответствует 2-этил-2,5-дигидротиофену (**2a**, M = 114), 2-й – 2-этилтиофану (**3a**, M = 116). В спектре КР выделенного продукта соответствующего 1-му пику обнаружена интенсивная полоса поглощения в области 1638 см<sup>-1</sup>, что совпадает с полосой поглощения C=C связи в 2-этил-2,5-дигидротиофене [13].

Таблица 1

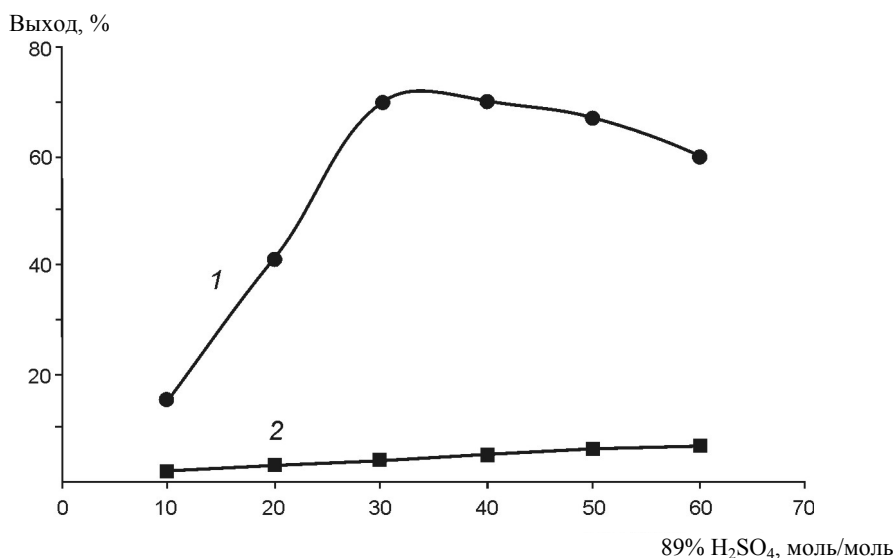
Гидрирование 2-этилтиофена (**1a**) системой Zn-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\* при различных концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Время, ч	Выход, %		Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Время, ч	Выход, %	
		2a	3a			2a	3a
60	10	0	0	91	5	52	14
70	10	39	0	92	5	38	20
86	10	57	2	94	5	15	11
89	5	70	5	96	5	13	8
90	5	68	7	100	5	5	4

\* Соотношение (моль) **1a**-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zn, 1:30:110; 20 °С.

На степень конверсии исходного тиофена может влиять также изменение растворимости  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в зависимости от концентрации и кислотности реакционной среды, если реакция проходит в органической фазе.

С увеличением в реакционной среде 89%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 10 до 30 моль/моль выход тиофена **2a** повышается до 70% (рисунок). В интервале от 40 до 60 моль/моль наблюдается уменьшение выхода этого продукта и небольшой рост выхода тиофана **3a**, что связано, вероятно, с частичным гидрированием тиофена **2a** в тиофан **3a** в среде с высокой кислотностью.



Зависимость выхода продуктов гидрирования 2-этилтиофена (**1a**) от количества 89%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Соотношение  $\text{Zn}$ –**1a**, 110:1,  $T$  20 °C, 5 ч. 1 – тиофен **2a**, 2 – тиофан **3a**

Изучение влияния количества цинка на процесс гидрирования при найденных оптимальных соотношениях **1a** и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показывает, что наибольший выход дигидротиофена **2a** достигается при соотношении цинка к субстрату 110:1 (табл. 2). Уменьшение выхода дигидротиофена **2a** до 36% при увеличении этого соотношения цинка до 220:1 вызвано, видимо, снижением кислотности реакционной среды избытком растворителя добавленного для лучшего перемешивания.

Хлористый метилен, применяемый как растворитель в данной реакции, способствует получению высоких выходов, однако он плохо смешивается с серной кислотой. Проведение реакции в других растворителях – в диэтиловом эфире,  $\text{MeOC}_{12}\text{H}_{25}$  или этиловом спирте, хорошо смешивающихся с серной кислотой, показало, что в этиловом спирте реакция протекает, но с небольшим выходом целевого продукта, в эфирах реакция практически не идет. Высокая основность эфира, видимо, способствует снижению кислотности реакционной смеси и понижению концентрации карбокатионов. Реакция в серной кислоте без растворителя, очевидно, сопровождается вторичными процессами, такими как реакции полимеризации, поликонденсации и десульфуризации, в результате которых выход целевых продуктов сильно уменьшается.

Гидрирование 2-этилтиофена (**1a**) системой Zn–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных соотношениях цинковая пыль–субстрат в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\*

Мольное соотношение Zn– <b>1a</b>	Время, ч	Выход, %	
		<b>2a</b>	<b>3a</b>
28:1	8	15	–
60:1	8	21	–
90:1	8	42	–
110:1	5	70	5
130:1	5	64	6
220:1	5	36	2
110:1**	5	70	4

\* Соотношение (моль) **1a**–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (89%), 1:30; 20 °С.

\*\* Кислоту добавили при 0 °С.

Изучение активности различных образцов цинковой пыли на примере 2-пропилтиофена (**1c**) показало, что выходы соединения **2c** при использовании цинка Ц-1 и Ц-2 мало различаются, однако во втором случае наблюдается некоторое увеличение выхода соединения **3c**. В использованных образцах содержание металлического Zn, определённое иодометрическим титрованием, составляет, соответственно, 92 и 93%, а данные рентгенофлюоресцентной спектроскопии показывают незначительные различия в образцах Ц-1 и Ц-2 по содержанию Cd ( $2 \times 10^{-1}$  и  $5 \times 10^{-3}$ %) и Cu ( $5 \times 10^{-3}$  и  $3 \times 10^{-1}$ %). Значения остальных компонентов – Fe, Ca, Pb и др. примерно одинаковы [10]. Предварительная активация поверхности цинка 10% раствором HCl практически не влияет на результаты реакции. Это позволяет предположить, что увеличение выхода целевого продукта, видимо, зависит от площади поверхности цинковой пыли. Проведение реакции с использованием более крупных цинковых опилок (1–2 мм) показало, что гидрирование практически не идёт и в реакционной массе исходного тиофена **1a** остаётся всего 13%. Видимо, металлическая поверхность в сильноокислой среде быстро теряет активность за счёт образования на ней солевой пленки, и тиофен в сильноокислой среде подвергается десульфуризации, о чем говорит появление запаха H<sub>2</sub>S. С этой гипотезой согласуется факт повышения степени гидрирования при порционном добавлении цинковой пыли в реакционную смесь, её большой расход и неэффективность использования в реакции пары Zn–Hg и Zn–Cu.

В оптимальных условиях, найденных для тиофена **1a** (соотношение **1a**:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Zn = 1:30:110), подвергались гидрированию различные алкилтиофены. Однако условия реакции, позволяющие гидрировать **1a** с высоким выходом продукта **2a**, для других замещенных тиофенов не были эффективны. Поэтому для каждого алкилтиофена приходилось подобрать условия, приводящие к высоким выходам целевых продуктов (табл. 3).

Гидрирование тиофена **1b** системой Zn–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в условиях, найденных для тиофена **1a**, привело к образованию 2-метил-2,5-дигидротиофена (**2b**) и небольшому количеству 2-метилтиофана (**3b**), т. е. конверсия **1b** значи-

тельно снизилась. Увеличение мольного соотношения реагентов по отношению к субстрату также не привело к успеху. Повышение выхода продукта реакции **2b** достигается постепенным порционным добавлением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при пониженной температуре (0 °C).

При гидрировании 2-пропилтиофена (**1c**) образуется смесь 2-пропил-2,5-дигидротиофена (**2c**) и 2-пропилтиофана (**3c**). В масс-спектре фракции перегонки обнаружили ионы, которые соответствуют 2-пропил-2,5-дигидротиофену (**2c**) и 2-пропилтиофану (**3c**). В спектре КР перегнанной фракции, как и в случае 2-этил-2,5-дигидротиофена (**2a**), обнаружена полоса поглощения в области 1638 см<sup>-1</sup>, совпадающая с полосой поглощения изолированной связи C=C в 2,5-дигидротиофене [13]. 2,5-Диметилтиофен (**1d**) гидрируется этой системой с образованием 2,5-диметил-2,5-дигидротиофена (**2d**) с небольшой примесью 2,5-диметилтиофана (**3d**). При гидрировании 2,5-диметилтиофена (**1d**) для достижения лучших результатов пришлось удвоить количество серной кислоты и продолжительность реакции, что, видимо, связано с наличием двух алкильных групп (табл. 3).

Гидрирование 2-формилтиофена (**1e**) и 2-ацетилтиофена (**1f**) системой Zn–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к образованию соединений **2b** и **2a** соответственно, т. е. восстанавливается как карбонильная группа, так и тиофеновое кольцо (табл. 4). Гидрирование тиофена **1e** сопровождается более низкими выходами по сравнению с исходным **1f** в одинаковых условиях. Увеличить выход продукта **2b** удалось, снизив температуру реакции до 0 °C.

ГЖХ анализ реакционной смеси через определенные промежутки времени показал, что гидрирование замещённых тиофенов **1e** и **1f** проходит с образованием промежуточных алкилтиофенов **1b** и **1a** соответственно, причём при восстановлении тиофена **1e** количество метилтиофена **1b** в начале реакции растёт, а с течением времени уменьшается.

Таблица 3

Гидрирование алкилтиофенов системой Zn–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (89%) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C

Суб-страт	Мольное соотношение 1–H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –Zn	Время, ч	Алкил-дигидро-тиофен	Выход, %	Алкил-тиофан	Выход, %
<b>1b</b>	1:30:110	5	<b>2b</b>	28	<b>3b</b>	2
	1:60:230	5		40		4
	1:100:230	5		37		4
	1:30:110*	5		65		7
<b>1c</b>	1:30:110	4	<b>2c</b>	63	<b>3c</b>	4
	1:30:110**	4		63		12
<b>1d</b>	1:30:110	8	<b>2d</b>	52	<b>3d</b>	6
	1:60:110	8		74		6
	1:30:220	8		58		4
	1:60:220	8		53		6

\* Кислоту добавили при 0 °C.

\*\* Цинк – Ц-2.

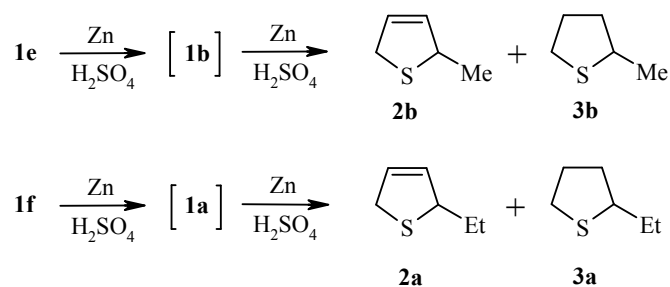


Таблица 4

Гидрирование карбонилзамещённых тиофенов системой Zn–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Суб-страт	Мольное соотношение 1–H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –Zn	Время, ч	T, °C	Алкил-дигидро-тиофен	Выход, %	Алкил-тиофан	Выход, %
<b>1e</b>	1:60:220	6	20	<b>2b</b>	7	<b>3b</b>	2
	1:60:220	6	0		35		5
	1:30:220	6	0		33		4
	1:30:110	6	0		32		7
	1:60:110	6	0		41		7
<b>1f</b>	1:30:110	8	20	<b>2a</b>	10	<b>3a</b>	1
	1:30:220	8	20		50		6
	1:60:220	8	20		58		6

Таким образом показано, что в результате гидрирования 2-алкил- и 2-карбонилзамещённых тиофенов системой Zn–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> образуются соответствующие 2,5-дигидротиофены.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получали на приборе Bruker WR-200 SY (200 МГц) в CCl<sub>4</sub>, химические сдвиги приведены в м. д. относительно ТМС. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре AEI MS 1073 при энергии ионизации 28.5 эВ (I) и масс-спектрометре MX-1320, оборудованным обогреваемой системой прямого ввода при энергии ионизации 70 эВ (II). Спектры КР получали на приборе Ramanog HG.2S с аргоновым лазерным источником (514.5 нм). Показатель преломления измеряли рефрактометром ИРФ-22. ГЖХ анализ проводили на приборах Chrom 5 с ПИД. Газ-носитель – азот. Колонки: 2.7 мм × 3.7 м с 10% ПЭГА на Risorb BLK 0.2–0.315 мм (вариант 1); 3 мм × 2.5 м с 20% СКТФТ-50-X на Chromaton N-AW 0.16–0.20 мм (вариант 2); 3 мм × 2.5 м 5% ДС 200 на Chromaton N-Super 0.125–0.160 мм (вариант 3); 3 мм × 1.7 м 15% эфир пентаэритрита бензойной кислоты Chromaton NAW 0.20–0.25 мм (вариант 4). Колонки из нержавеющей стали. Рентгенофлюоресцентные спектры получены на приборе VRA-2.

**Гидрирование 2-этилтиофена (1a) при разных концентрациях серной кислоты.** К раствору 0.075 г (0.68 ммоль) соединения **1a** в 6 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют 2.45 г (37.47 ммоль) цинковой пыли и при постоянном перемешивании в течение 10–15 мин прибавляют 2.01 г (20.52 ммоль) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответствующей концентрации. Оставшиеся 2.45 г (37.47 ммоль) цинковой пыли добавляют постепенно в

течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивают 3 ч при 20 °С, разлагают водой и нейтрализуют раствором КОН. ГЖХ анализ (вариант 1, 132 °С) показал, что исходное соединение полностью прореагировало. Выходы продуктов определяют методом внутреннего стандарта (додекан). Время удерживания соединения **2a** и **3a** соответствует литературным данным [10]. Результаты анализов приведены в табл. 1.

**Препаративное гидрирование 2-этилтиофена (1a).** К смеси 6.1 г (54.46 ммоль) 2-этилтиофена (**1a**) в 300 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляют половину из расчётного количества Zn 195.8 г (2.996 моль). При постоянном перемешивании по каплям добавляют 160.1 г (1.634 ммоль) 89%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в течение 1 ч – оставшиеся 195.8 г (2.996 моль) Zn. Реакционную смесь перемешивают 8 ч до исчезновения на хроматограмме пика исходного соединения. Затем Zn отфильтровывают, промывают несколько раз  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , водой и раствором КОН. Органический слой разлагают водой, раствором КОН и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Объединённый органический слой сушат  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  остаток перегоняют. Отбирают две фракции: при 148–150 °С,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4950$  (3.72 г, выход 60%) и 150–152 °С,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4962$  (0.17 г, выход 4%). Первая фракция – соединение **2a**. Масс-спектр (II),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 114  $[\text{M}]^+$  (15), 99  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (22), 85  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$  (100), 59  $[\text{SC}_2\text{H}_3]^+$  (10), 45  $[\text{CH}=\text{S}]^+$  (13). Вторая фракция – соединение **3a**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 116  $[\text{M}]^+$  (25), 101  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (12), 87  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$  (100), 59  $[\text{SC}_2\text{H}_3]^+$  (10), 45  $[\text{SCH}]^+$  (26).

**Гидрирование 2-метилтиофена (1b).** К раствору 0.078 г (0.8 ммоль) соединения **1b** в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляют 2.86 г (44.0 ммоль) Zn. Смесь охлаждают до 0 °С и при постоянном перемешивании добавляют 1.57 г (24.0 ммоль) 89%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем в течение 30 мин порциями добавляют оставшиеся 2.86 г (44.0 ммоль) Zn. Реакционную смесь перемешивают 3 ч и разлагают по приведённой выше методике. Выходы продуктов **2b** и **3b** определяют методом внутреннего стандарта (додекан) (ГЖХ, вариант 1, 119 °С).

**Гидрирование 2-пропилтиофена (1c)** проводят аналогично гидрированию соединения **1a**. Используют: 3.4 г (27 ммоль) соединения **1c**, 79.4 г (0.810 моль) 89%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 197.3 г (3.016 моль) Zn, 350 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Отбирают две фракции при 169–171 °С (выход 2.05 г, 62%) и 171–172.5 °С (выход 0.065 г, 3%). Первая фракция – соединение **2c**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.93 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.42 и 1.67 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.64 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.15 (1H, м, CH); 5.71 (2H, м,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). Масс-спектр (II),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 128  $[\text{M}]^+$  (40), 113  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (5), 99  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$  (8), 85  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$  (100). Вторая фракция – соединение **3c**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 130  $[\text{M}]^+$  (22), 115  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (1), 101  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$  (20), 87  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$  (100), 59  $[\text{SC}_2\text{H}_3]^+$  (10), 45  $[\text{SCH}]^+$  (22).

**Гидрирование 2,5-диметилтиофена (1d)** проводят по методике гидрирования соединения **1a**. Используют 0.057 г (0.508 ммоль) соединения (**1d**), 2.987 г (30.480 ммоль) 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3.654 г (55.880 ммоль) Zn и 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Продукты гидрирования, **2d** и **3d**, идентифицируют методом ГЖХ–МС (I) (ГЖХ, вариант 1, 130 °С). Из бензольного экстракта продуктов реакции методом препаративной ГЖХ выделяют соединение соответствующее 1-му пику (выход 0.034 г, 60%) и 2-му пику (выход 0.0013 г, 3.7%). 1-й пик – соединение **2d**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.34 (6H, м,  $\text{CH}_3$ ); 4.27 (2H, м, CH); 5.57 (2H, м,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 114  $[\text{M}]^+$  (110), 99  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (100), 85  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$  (11), 59  $[\text{SC}_2\text{H}_3]^+$  (30), 45  $[\text{SCH}]^+$  (3). 2-й пик – соединение **3d**. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 116  $[\text{M}]^+$  (40), 101  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (100), 87  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$  (1), 59  $[\text{SC}_2\text{H}_3]^+$  (10), 45  $[\text{SCH}]^+$  (20).

**Гидрирование 2-формилтиофена (1e)** проводят по методике гидрирования соединения **1b**. Используют 0.087 г (0.78 ммоль) соединения **1e**, 4.586 г (46.80 ммоль) 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5.611 г (85.80 ммоль) Zn, 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Время реакции 6 ч. Продукты гидрирования **1e** идентифицируют методом ГЖХ по совпадению времён удерживания продуктов и заведомо известных соединений на трёх (в крайнем случае двух) различных по полярности колонках (варианты 1, 3, 4).

**Гидрирование 2-ацетилтиофена (1f)** проводят по методике гидрирования соединения **1a**. Используют 0.101 г (0.8 ммоль) соединения **1f**, 4.704 г (48.0 ммоль) 89% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 11.510 г (176.0 ммоль) Zn, 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Время реакции 6 ч. Продукты гидрирования соединения **1f** идентифицируют методом ГЖХ–МС (I), ГЖХ (варианты 1, 3, 4). 1-й пик – соединение **2a**. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub> %): 114 [M]<sup>+</sup> (15), 99 [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (22), 85 [M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (100), 59 [SC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (10), 45 [CH=S]<sup>+</sup> (13). 2-й пик – соединение **3a**. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub> %): 116 [M]<sup>+</sup> (25), 101 [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (12), 87 [M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (100), 59 [SC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (10), 45 [SCH]<sup>+</sup> (26).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Машкина, А. А. Зирка, *Кинетика и катализ*, **41**, 575 (2000).
2. А. В. Машкина, Л. Г. Сахалтуева, *ХГС*, 598 (2001). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **37**, 546 (2001)].
3. А. В. Машкина, Л. Г. Сахалтуева, *Нефтехимия*, **41**, 142 (2002).
4. L. V. Manuilova, V. P. Fedin, Yu. V. Mironov, E. M. Moroz, T. V. Pasyukova, V. I. Zaikovskii, T. S. Sukhareva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, 281 (1995).
5. А. В. Машкина, *Катализ реакций органических соединений серы*, СО РАН, Новосибирск, 2005, с. 122.
6. S. F. Birch, D. T. McAllan, *J. Chem. Soc.*, 2556 (1951).
7. S. F. Birch, D. T. McAllan, *J. Chem. Soc.*, 3411 (1951).
8. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, М. И. Калинин, Н. М. Лойм, *Ионное гидрирование*, Химия, Москва, 1979, с. 62.
9. В. А. Васин, С. Г. Кострюков, С. Ю. Вовод, П. С. Петров, В. В. Разин, *ЖОрХ*, **43**, 1414 (2007).
10. Ю. И. Ляховецкий, Ф. М. Латыпова, Н. К. Ляпина, З. Н. Парнес, *ЖОрХ*, **28**, 1275 (1992).
11. М. Г. Швехгеймер, *ХГС*, 1299 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 1101 (1998)].
12. N. Morita, N. Krause, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1897 (2006).
13. W. H. Green, A. V. Harvey, *Spectrochim. Acta.*, **25A**, 723 (1969).

Уфимская государственная академия  
экономики и сервиса,  
ул. Чернышевского, 145, Уфа 450078, Россия  
e-mail: post@ugaes.ru

Поступило 08.07.2010  
После доработки 28.07.2011

<sup>a</sup>Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН,  
пр. Октября, 71, Уфа 450054, Россия  
e-mail: sulfur@anrb.ru