

Н. И. ПУТОХИН и В. С. ЕГОРОВА

**К ВОПРОСУ ОБ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ТИОФЕНОВОГО КОЛЬЦА**

(Представлено академиком С. И. Мироновым 25 I 1954)

В своих классических работах Н. И. Демьянов открыл интересную закономерность увеличения циклов на один атом углерода. Особенно гладко эта реакция протекает при действии азотистой кислоты на соответствующие амины. Н. Я. Демьянов работал в области карбоциклических соединений. Одному из нас (Н. И. Путохин) в ряде работ ⁽¹⁾ удалось показать, что закономерность, установленная Н. Я. Демьяновым для карбоциклических соединений, полностью распространяется и на азотистые гетероциклы. Наконец, Н. В. Вильямсу ⁽²⁾ удалось распространить эту закономерность и на кислородные гетероциклы. Оставались неизученными сернистые гетероциклы.

Для пополнения этого пробела нами было предпринято систематическое изучение аминов тиофенового ряда. Еще в 1940 г. нам удалось синтезировать 2-тиенилметиламин, тогда в литературе не описанный ⁽³⁾. Синтезированный нами 2-тиенилметиламин мы использовали для изучения реакции изомеризации, применив реакцию Демьянова. Мы показали, что в результате реакции получается два продукта: главным продуктом реакции является 2-тиенилметанол (природа которого была доказана анализом на серу и переводом его путем окисления 5% раствором $KMnO_4$ в 2-тиофенкислоту с количественным выходом); вторым продуктом оказался изомер первого, тоже спиртового характера, физические константы которого заметно отличаются от соответствующих констант 2-тиенилметанола и который при окислении не дает 2-тиофенкислоты. Мы предположили, что данное вещество имеет строение окситиопирана ⁽³⁾. Полностью доказать строение окситиопирана нам удалось лишь в последнее время. Оксипиран в литературе не описан.

Для определения строения продукта изомеризации был применен метод окисления. Окисление окситиопирана можно представить следующим образом: из окситиопирана образуется сначала кетон — тиопирон, последний окисляется далее до мезоксалево́й кислоты.

Предполагаемый продукт изомеризации (окситиопиран) как и можно было ожидать, оказался менее стойким к окислителям, чем тиофен. Применяя лишь весьма осторожное окисление 0,1% щелочным раствором $KMnO_4$, при охлаждении удалось выделить два соединения (продуктов окисления) — одно нейтрального характера, другое кислое.

Нейтральное вещество представляет собою бесцветные иглы с т. пл. 110° ; с водным раствором сулемы образует соединение с сулемою с т. пл. 189° ; с семикарбазидом образует бесцветные иглы с т. пл. 227° . Образование семикарбазона показывает на наличие карбонильной группы в молекуле вещества. Полученные данные отвечают литературным данным для тио- γ -пирона.



По Арнду и Бекиру (4), тио-γ-пирон плавится при 110°, продукт соединения с сулемой — при 189°. Сведения о семикарбазоне в литературе отсутствуют. Элементарный анализ нейтрального вещества также показал наличие тиопирона.

Второе — кислотное вещество представляет собою бесцветные кристаллы с т. пл. 121° (с разложением), образует семикарбозон с т. пл. 216°, с гидроксиламином дает оксим (в виде игл) с т. пл. 136° (с разложением). Полученные данные (отвечающие литературным (5, 6)) и элементарный анализ показали наличие мезоксалевой кислоты.

Образование тио-γ-пирона и мезоксалевой кислоты подтверждает строение продукта изомеризации тиенилметиламина, именно окситиопирона.

Таким образом было твердо установлено, что кольцо тиофена, как и другие гетероциклы и карбоциклы, способно к изомеризации с расширением кольца, и тем самым была доказана общность реакции Демьянова для всех циклических систем.

Методика исследования. Методика синтеза 2-тиениламина и реакция действия на него азотистой кислоты с выделением продуктов изомеризации описаны в статье (3). Здесь мы приведем лишь данные по доказательству строения второго продукта изомеризации — предполагаемого окситиопирона.

Исследуемое вещество (окситиопиран) представляет собою бесцветную жидкость, достаточно подвижную, без запаха; т. кип. 91° при 12,5 мм и 80° при 4 мм; d_4^{16} 1,2055; n_D^{16} 1,5562; MR_D 30,41, для C_5H_6OS вычислено 30,58; S найдено 28,18%, вычислено 28,07% (3).

Окисление продукта изомеризации (окситиопирона). 1 г вещества растворяют в 30 мл воды и медленно при охлаждении прибавляют раствор 1 г $KMnO_4$ и 1,6 г KOH в 1 л воды. После прибавления 800 мл окисление закончено, смесь фильтруют. После осторожного упаривания щелочной раствор извлекают эфиром. Из эфирного раствора (после испарения эфира) выделяются бесцветные кристаллы с т. пл. 110° (I). После извлечения эфиром к щелочному раствору прибавляют разбавленную соляную кислоту до кислой реакции. Кислый раствор извлекают эфиром. После испарения эфира выделяются бесцветные кристаллы с т. пл. 121° (II).

Анализ I вещества (предполагаемого тиопирона):

Найдено %: C 53,39; 53,24; H 3,38; 3,45; S 28,46; 28,30
 C_5H_6OS . Вычислено %: C 53,57; H 3,57; S 28,57

По анализу и по полученным производным — семикарбазону и соединению с сулемой (см. выше) данное вещество является тиопираном.

Анализ II вещества (предполагаемой мезоксалевой кислоты)

Найдено %: C 26,09; 26,58; H 2,69; 2,50
($COOH - CO - COOH$). H_2O или $C_3H_4O_6$. Вычислено %: C 26,47; H 2,94

По анализу и по полученным производным — семикарбазону и оксиму (см. выше) данное вещество является мезоксалевой кислотой.

Куйбышевский индустриальный
институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
31 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Путохин, ЖРФХО, 62, 2226 (1930); ЖОХ, 2, 290 (1932). ² Н. В. Вильямс, ДАН, 16, 424 (1930). ³ Н. И. Путохин, В. С. Егорова, ЖОХ, 10, 1873 (1940). ⁴ F. Arndt, N. Bekir, Ber., 63, 2395 (1930). ⁵ W. Dennis, J. Am. Chem. Soc., 38, 586 (1907); 24, 1172 (1891). ⁶ E. Fischer, Lieb. Ann., 215, 283 (1882).