

УДК 547.732

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ДИГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ КЕТОНОВ В СОЕДИНЕНИЯХ РЯДА ТИОФЕНОВ И БИС-ТИОФЕНОВ

В.Г.Ибрагимов, Э.И.Мамедов, О.И.Кулиева

Институт химии присадок им.А.М.Кулиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1029 Баку, беюкиорское шоссе, квартал 2062; e-mail: aki05@mail.ru

Разработан новый удобный препаративный метод синтеза 2- и 2,4-замещенных тиофенов, а также соединений ряда бис-тиенилалканов, под действием продуктов конденсации дихлорангидрида циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты и хлористого аллила и метилаллила с пентасернистым фосфором. Некоторые из синтезированных соединений изучены в качестве различных биологически активных препаратов.

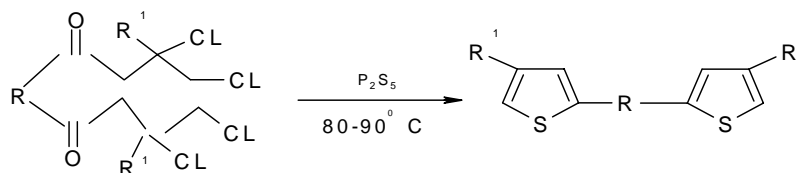
Ключевые слова: гетероциклизация, бис-тиофены, хлористый аллил

При синтезе тиофена и его производных часто в качестве исходных веществ используются 1,4-дифункциональные соединения [1-4], которые циклизуются под действием неорганических сульфидов. По аналогии с этими исследованиями было интересно выяснить возможность синтеза соединений ряда бис-тиофенов.

Нами в качестве 1,4-дифункциональных соединений были исполь-

зованы некоторые хлоркетоны, а в качестве серосодержащих соединений только P_2S_5 (P_4S_{10}) является приемлемым реагентом для получения производных бис-тиофенов.

Тетрахлоркетоны, полученные конденсацией дихлорангидридов адипиновой и транс-1,4-циклогександикарбоновых кислот с хлористом аллилом или метилаллилом, при реакции с пентасульфидом фосфора в ДМФА образуют с выходами 44-58% 1,4-бис (4-R-тиенил-2)-бутаны.

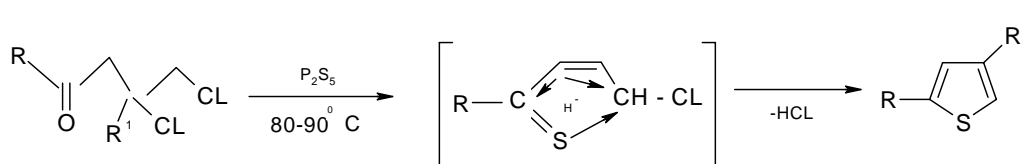


(а,б) $R^1=H_{(a)}$ а) $R=-(CH_2)_4-$; б) $R=1,4-ц-C_6H_{10}$

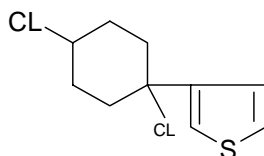
Строение синтезированных тиофенов подтверждено их ИК и ПМР спектрами.

Получение тиофенов из ненасыщенных хлоркетонов (а,б) и литературные сведения о синтезе тиофенов из 1,4-дикарбонильных соединений при

действии P_2S_5 дают основания полагать, что первым актом взаимодействия дихлоркетонов (а,б) с P_2S_5 является образование ненасыщенных тиофенов, которые в дальнейшем циклизуются в производные тиофена.



Многие из синтезированных нами соединений были испытаны в качестве различных биологически активных препаратов. Исследования показали, что 2-(1¹,4¹-дихлорциклогексил)-тиофен проявляет высокую фунгицидную активность.



(I)

Фунгицидная активность (I) испытывалась в следующих бактериальных тест-культурах: *Candida Albicans*, *Aspergillus niger*, *Penisillium rubrum*, *Epidermophyton Kaufman-Wolf*.

Испытания показали, что даже при разведении 1:10000 и непродолжительной

(10 мин.) экспозиции препарат (I) полностью подавляет рост бактериальных тест-культур, тогда как применяемые на практике препараты при этих концентрациях и времени экспозиции практически не подавляют рост этих культур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,4-бис-тиофенилциклогексана. К смеси 11.9 г (0.089 моль) хлористого алюминия и 9.3 г (0.044 моль) дихлорангидрида 1,4-циклогександикарбоновой кислоты в 60 мл сухого дихлорэтана при -20°C прикапывали 6.8 г (0.089 моль) хлористого аллила.

Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа и разлагали ледяной водой, подкисленной соляной кислотой. Органический слой отделяли, воду экстрагировали эфиром. Объединенные органический слой и эфирные вытяжки промывали водой и сушили над CaCl_2 . Растворитель удаляли в вакууме при комнатной температуре. Полученный аддукт порциями добавляли к раствору 4.9 г (0.02 моль) пентисернистого фосфора в 120 мл ДМФА при температуре 85°C . Реакционную смесь перемешивали при $85-90^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов, охлаждали и выливали в 500 мл эфира. Эфирный

раствор промывали водой, 2н. соляной кислотой, снова водой и высушивали над MgSO_4 , эфир отгоняли, а остаток перекристаллизовывали из метанола. Получено 6.13 г (выход 56%) 1,4-тиофенилциклогексана с Т. пл. $177-178^{\circ}\text{C}$.

Найдено: С 67.45; 67.53 Н 6.15; 6.22

S 25.32; 25.45. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{S}_2$.

Вычислено: С 67.74; Н 6.46; S 25.80. ИК-спектр $3100, 1570, 1525 \text{ см}^{-1}$.

Синтез 1,4-бис-(4;4¹-метилтиофенил)-циклогексана. По аналогичной методике из аддукта 9.3 г дихлорангидрида 1,4-циклогексанкарбоновой кислоты и 8.5 г (0.089 моль) хлористого метиллила и 4.9 г было получено 7.06 г 1,4-бис-(4¹-4¹-метилтиофенил)-циклогексана с температурой плавления $200-201^{\circ}\text{C}$ (из метанола).

Найдено: С 69.10-69.26; Н 7.05-7.15;

S 22.82-22.93. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2$.

Вычислено: С 69.56; Н 7.024; S 23.19. ИК-спектр: $3120, 1590, 1535 \text{ см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов Э.И., Исмаилов А.Г., Мамедов С.А., Ибрагимов В.Г. Гетероциклизация галоидкетонов в производные тиофена и изобензотиофена. //Научн. Практ. конф. <<Итоги НГР по пробл. западного региона Азербайджана >> Тез. докл. Баку 1989 с.15.
2. Мамедов Э.И., Исмаилов А.Г., Гоюшов Р.Дж., Мамедов С.А., Зефирова Н.С. Новый метод синтеза соединений ряда дитиофенила и производных и изобензотиофена. // XVII Всесоюзн. конф. <<Синтез и реакц. способность органич. соединений серн.>> Тез. докл. Тбилиси 1989. С. 311.
3. Мамедов Э.И., Исмаилов А.Г., Гоюшов Р.Дж., Ибрагимов В.Г. Получение производных алканов и циклогексана с двумя гетероциклическими заместителями ряда фурана, пирролы, и тиофена. // ХГС. 1991. №9. С. 1185-1189.
4. İbrahimov V.H., Quliyeva O.İ. 2-əvəzli tiofen törəmələrinin sintezi və xassələri. //Kimya problemləri. 2007. № 3. S.525-528.

***DIHALOGENƏVƏZLİ KETONLARIN BIS-TİOFEN SIRASI BİRLƏŞMƏLƏRƏ
HETEROTSİKLLƏŞMƏSİ***

V.H.İbrahimov, E.İ.Məmmədov, O.İ.Quliyeva

Tsikloheksan-1,4-dikarbon turşularının dixloranhidridlərinin allil və metilallilxloridlərlə kondensləşmə məhsulunun P_2S_5 -lə qarşılıqlı təsirindən 2- və 2,4-əvəzli tiofen törəmələrinin sintezi üçün yeni səmərəli metod işlənilib hazırlanmış və müxtəlif bis-tiofen törəmələri sintez olunmuşdur.

Açar sözlər: heterotsiklləşmə, bis-tiofenlər, allilxlorid

***HETEROCYCLIZATION OF DIHALOGEN-SUBSTITUTED KETONES IN
COMPOUNDS OF SOME BIS-THIOPHENES***

V.G.Ibragimov, E.I.Mamedov, O.I.Kuliyeva

A new convenient preparative method of synthesis of 2- and 2,4-substituted thiophen as well as compounds of some bis-tienyealkanes under the effect of the products of condensation of dichlorovanhydride of cyclohexane -1,4- dicarbonic acid and chlorinated allyl and metalllyl with P_2S_5 . Some of synthesized compounds were examiner as various biologically active preparations.

Keywords: heterocyclization, bis-thiofenes, allyl chloride

Поступила в редакцию 12.04.2011