

Instytut Chemii i Technologii Rolnej Akad. Roln. w Lublinie
Dyrektor: prof. dr Jan Krupowicz

Jan KRUPOWICZ, Kazimierz SAPIECHA,
Ryszard GĄSZCZYK

Synteza 1,4-dwu(2'-tienylo)-butyno-2-diolu-1,4

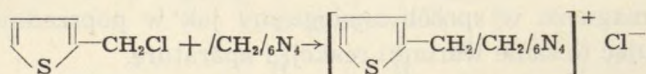
Синтез 1,4-ди(2'-тениль)-бутино-2-диол-1,4

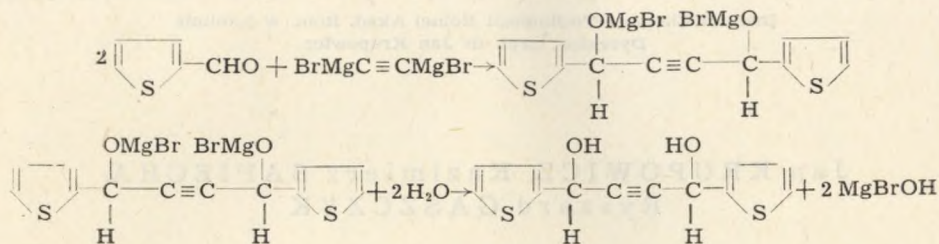
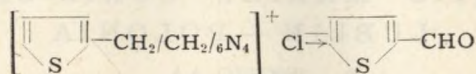
Die Synthese des 1,4-Di(2'-Thienyl)-Butyn-2-Diol-1,4

Znane dotychczas teorie dotyczące regulatorów wzrostu nie dają jednoznacznej odpowiedzi na temat mechanizmu oddziaływania tych związków w procesach wzrostu i rozwoju roślin, jak również uniemożliwiają skonkretyzowanie wniosków co do wpływu struktury chemicznej na ich czynność fizjologiczną.

Badania Birkinshawa [1], Gilmana [2], Sørensen [3] i innych wykazały, że wśród wielu naturalnych substancji występujących w świecie roślinnym spotyka się związki zawierające w cząsteczce wiązanie potrójne, a więc połączenia wywodzące się z etynu. Wymienić tu można 2-fenylo-5-(pironylo)-tiofen, 5-(α -pironylo)-2-formylotiofen, 2-(fenylopropionylo)-furan i inne. Obecność potrójnego wiązania i heterocyklicznych układów pięcioczłonowych (głównie tiofenu) w wymienionych połączeniach skłoniły do podjęcia dalszych prób syntezy nowych substancji acetylenowych typu $R-C\equiv C-R$ i poszukiwania wśród nich związków działających aktywnie na procesy fizjologiczne roślin.

W syntezie 1,4-dwu(2'-tienylo)-butyno-2-diolu-1,4, wykorzystującej aktywny charakter dwupodstawnej Jocięza [4, 5] w stosunku do połączeń zawierających ugrupowania karbonyłowe, wyodrębnić można następujące stadia:





CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Otrzymywanie aldehydu 2-tienylowego [6]

Do kolby okrągłodennej o poj. 500 cm³ wprowadzano 38,5 g 2-chlorometylotiofenu, 200 cm³ chloroformu i 35 g sześciometylenoczteroaminy. Zawartość kolby umieszczonej pod chłodnicą zwrotną ogrzewano w ciągu 1/2 godz. w temperaturze wrzenia. Po oziębieniu wytrącony osad odsączano na lejku Büchnera, przemywano dwukrotnie 100 cm³ chloroformu, a następnie suszono. Otrzymaną sól amoniową umieszczano w 1 l kolbie okrągłodennej przystosowanej do destylacji z parą wodną, zawierającej 400 cm³ gorącej wody. Destylację z parą wodną prowadzono do chwili odebrania całkowitej ilości aldehydu 2-tienylowego (ok. 1000 cm³ destylatu). Po zakończeniu destylacji, w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń aminami, wytrząsano roztwór z 8 cm³ 5n CH₃COOH, a następnie ekstrahowano aldehyd 2-tienylowy eterem etylowym (3-krotnie porcjami po 50 cm³). Połączone ekstrakty suszono bezwodnym CaCl₂ przez 24 godz., a następnie po oddzieleniu chlorku wapnia roztwór zagęszczano na łaźni wodnej do obj. 50 cm³. Pozostałość przeniesiono do kolbki poj. 100 cm³ i poddawano destylacji próżniowej w temp. 90—93°C przy ok. 20 mm Hg. Otrzymano 30 g bezbarwnej, oleistej cieczy, ciemniejącej na powietrzu. Wydajność aldehydu 2-tienylowego wynosiła ok. 50% wydajności teoretycznej.

2. Otrzymywanie dwupodstawnej Jocicza

Bromek etylenomagnezowy otrzymywano z 25 g bromku etylowego i 8 g magnezu w sposób analogiczny jak w poprzednich pracach [7, 8, 9], stosując te same warunki reakcji i aparaturę.

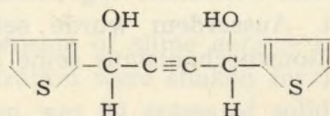
3. Reakcja bromku etylenomagnezowego z aldehydem 2-tienylowym

Do otrzymanego bromku etylenomagnezowego umieszczonego w kolbie trójszyjnej poj. 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym i chłodnicą zwrotną, wkraplano roztwór 30 g aldehydu 2-tienylowego w 80 cm³ bezwodnego eteru etylowego. Dodawanie aldehydu przeprowadzano powoli, z szybkością ok. 10 kropeł na minutę, mieszając energicznie zawartość kolby. Kolbę chłodzono lodem, prowadząc reakcję w temp. 10—15°C. Stwierdzono, że przy zwiększonej szybkości wkraplania i wyższej od podanej temperaturze wydajność syntezy ulega znacznemu zmniejszeniu (ok. 40%) z uwagi na powstawanie produktów ubocznych reakcji. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku użycia krystalicznego bromku etylenomagnezowego. Po wprowadzeniu całej ilości eterowego roztworu aldehydu 2-tienylowego otrzymany kompleks pozostawiono przez 24 godz. pod warstwą eteru, a następnie poddawano go hydrolizie.

4. Hydroliza kompleksu magnezoorganicznego

Hydrolizę prowadzono przy pomocy wody destylowanej, dodając porcjami po 5 cm³, chłodząc zawartość kolby mieszaniną lodu z solą i intensywnie mieszając. Temperatura zawartości kolby w trakcie hydrolizy nie przekraczała 5°C. 1,4-dwu-(2'-tienylo)-butyn-2-diol-1,4 przechodził do warstwy eterowej. Po zakończeniu hydrolizy oddzielano roztwór eterowy, a pozostałość przemywano trzykrotnie 50 cm³ porcjami eteru etylowego. Połączone wyciągi eterowe przemywano wodą destylowaną i suszono nad bezwodnym siarczanem magnezu w ciągu 18 godz., po czym siarczan odsączano. Eter odparowano na łaźni wodnej w temperaturze nie przekraczającej 50°C, a pozostałą substancję oczyszczano przez kilkakrotną krystalizację z benzenu. 1,4-dwu-(2'-tienylo)-butyn-2-diol-1,4 jest białą substancją o małym ciężarze właściwym, posiadającą temperaturę topnienia 122—127°C. Związek ten krystalizuje w postaci płytek, jest dobrze rozpuszczalny w eterze, alkoholu metylowym i etylowym oraz na gorąco w acetonie, benzenie i chloroformie.

5. Identyfikacja 1,4-dwu-(2'-tienylo)-butyno-2-diolu-1,4



Oznaczenie liczby bromowej:

Obliczono dla 1 wiązania $-C\equiv C-$ 319 g;

Otrzymano 316 g.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego (Rast):

Obliczono: 250,32 g;

Otrzymano: 254,54 g.

Oznaczenie węgla i wodoru dla wzoru $C_{12}H_{10}O_2S_2$

Obliczono: 57,60 % C, 4,00% H;

Otrzymano: 57,43% C, 3,87 % H.

PIŚMIENNICTWO

1. Birkinshaw J.: *Biochem. J.*, **60**, 255 (1955).
2. Gilman B. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 3469 (1933).
3. Sörensen N.: *Acta Chim. Scand.*, **12**, 756 (1958).
4. Иоцич Ж. М.: *Ж. Физ.-хим. Об-ва*, **38**, 252 (1906).
5. Иоцич Ж. М.: *Ж. Физ.-хим. Об-ва*, **38**, 92 (1906).
6. Reichstein T.: *Helv. Chim. Acta*, **13**, 349 (1930).
7. Krupowicz J., Sapięcha K.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **26—27**, 23 (1971/1972).
8. Krupowicz J., Sapięcha K.: *Roczniki Chem.* **45**, 667 (1971).
9. Krupowicz J., Sapięcha K.: *Roczniki Chem.* **47**, 1729 (1973).

РЕЗЮМЕ

При поисках непредельных активаторов роста для хозяйственных растений синтезировано 1,4-ди(2'-тениль)-бутинодиола-1,4.

Исследовано его физические и химические свойства. Определено его структурное строение и дано схему реакции синтеза.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Suche nach Wuchshormonen von Nutzpflanzen der heterozyklischen Verbindungen (mit Thienyl Gruppe) wurde die Synthese des 1,4-Di(2'-Thienyl)-Butyn-2-Diol-1,4 durchgeführt.

Einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindung wurden untersucht. Ausserdem wurde seine Konstitutionsformel festgelegt und der Reaktionsmechanismus seine Synthese angegeben.