

# Лекция 15

## Химия тиофена, индола, бензотиофена и бензофурана

Знание – орудие, а не цель.

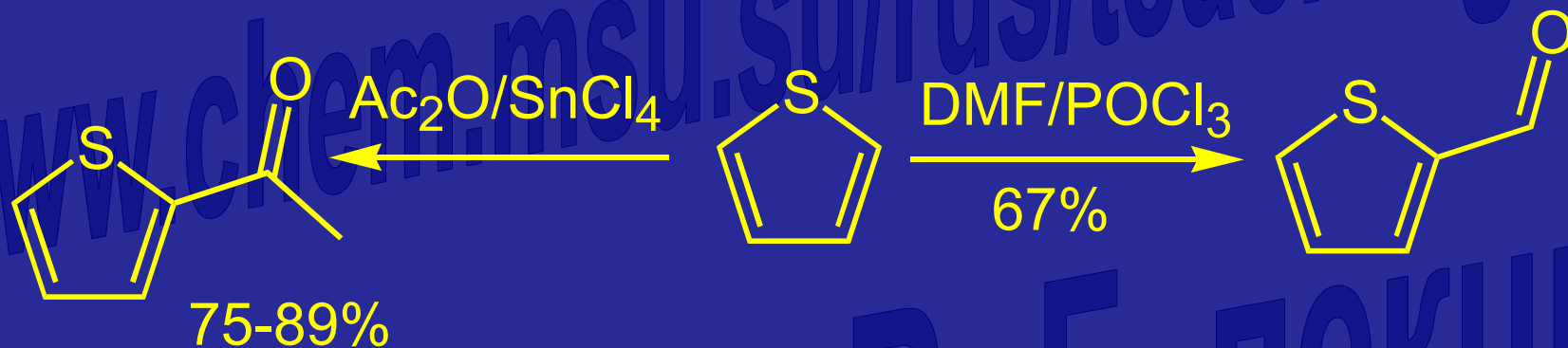
Л. Толстой

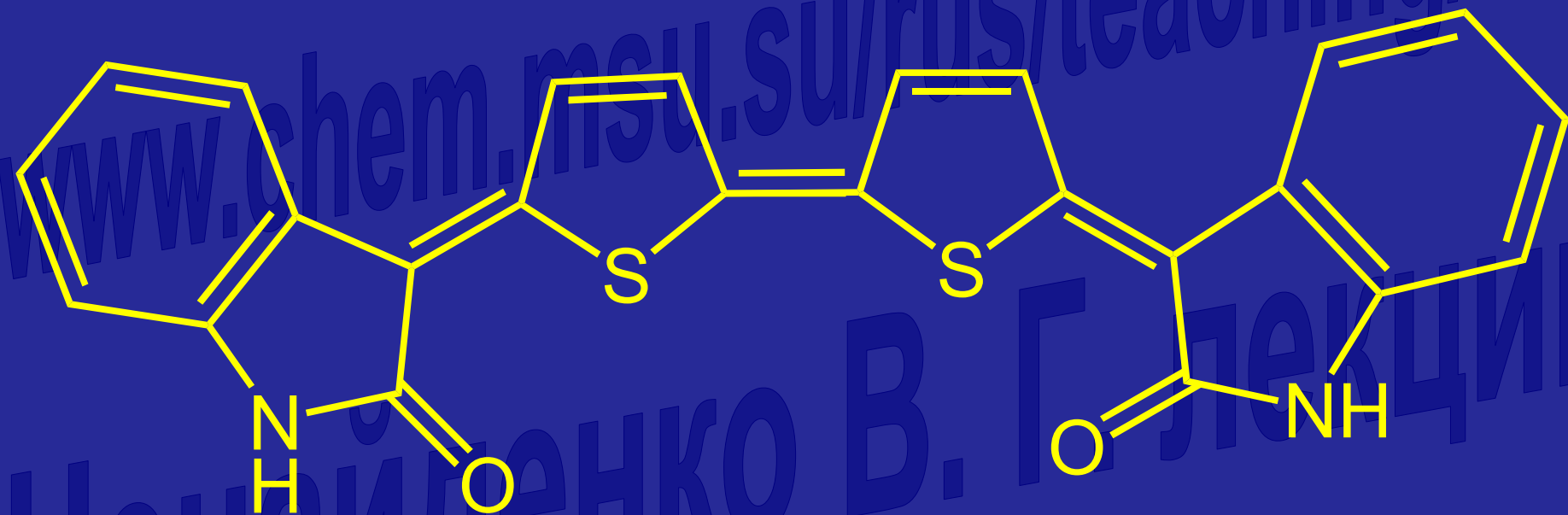
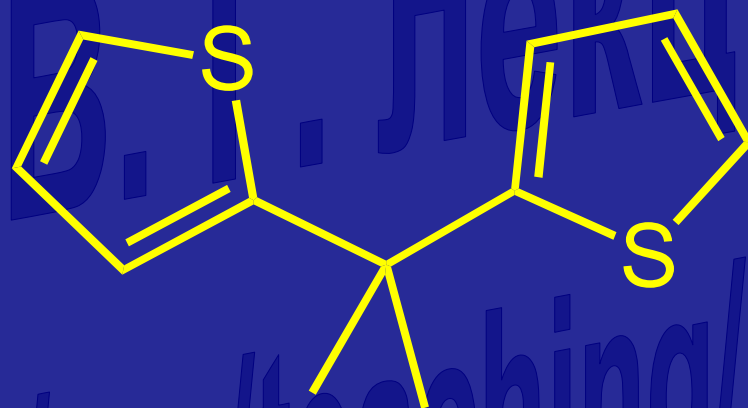
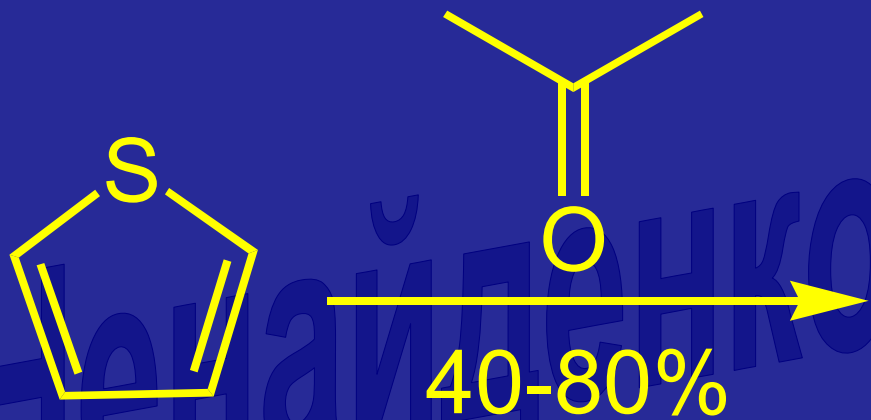
[www.chem.msu.su/rus/teaching/non](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/non)

♦ Реакция Реймера-Тимана, проба Эрлиха. Понятие о порфиринах. Относительная реакционная способность 5-членных гетероциклов. Ориентация электрофильного замещения. Окисление и восстановление 5-членных гетероциклов. Использование тиафена как C-4 блока.

♦ Реакции, характеризующие фуран как диен. Раскрытие фуранов в кислой среде. Реакции металлирования и переметаллирования. Синтез 3-замещенных тиафенов. Реакции по атому серы тиафенового кольца.

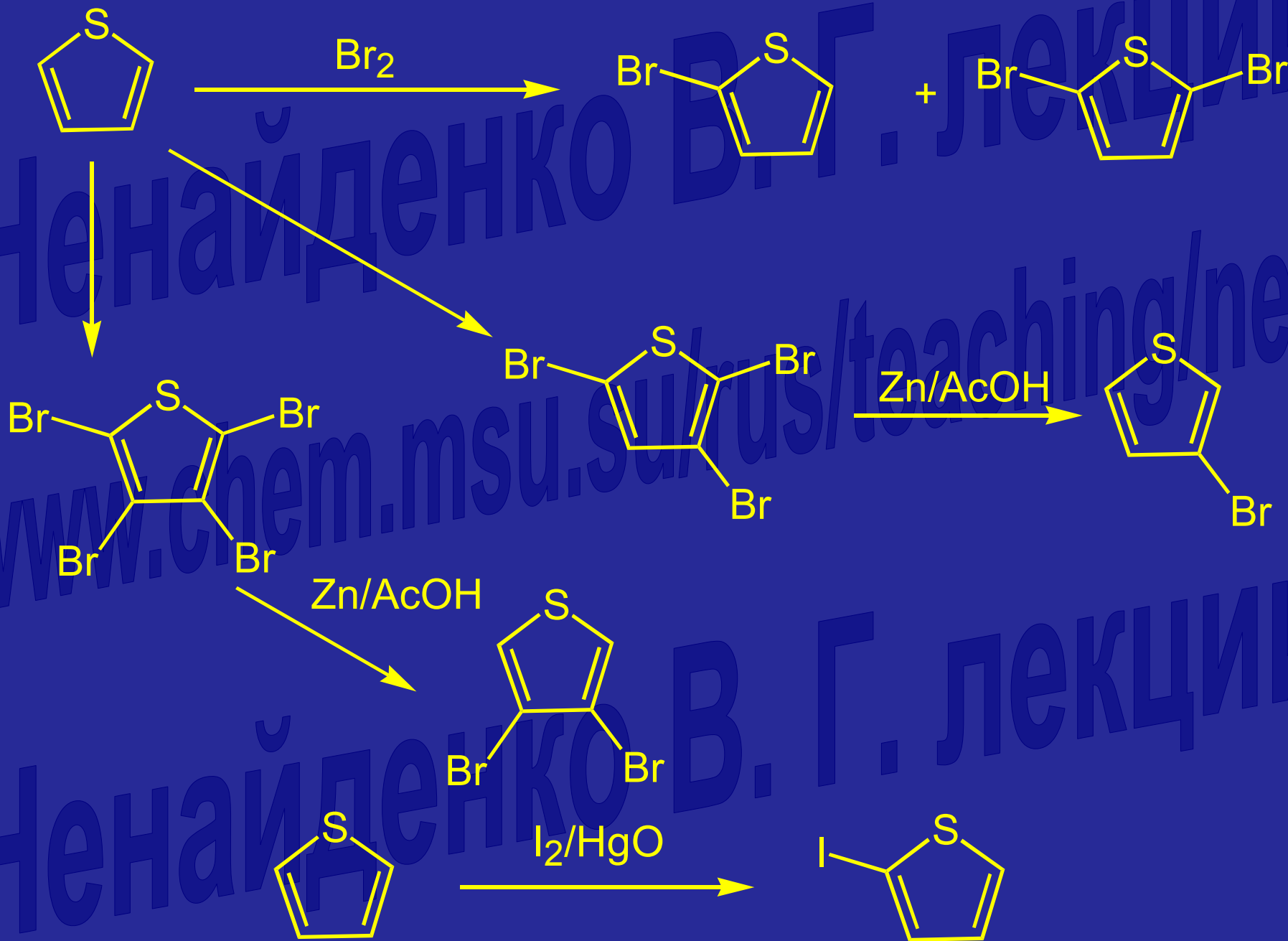
# Тиофен наиболее ароматичен



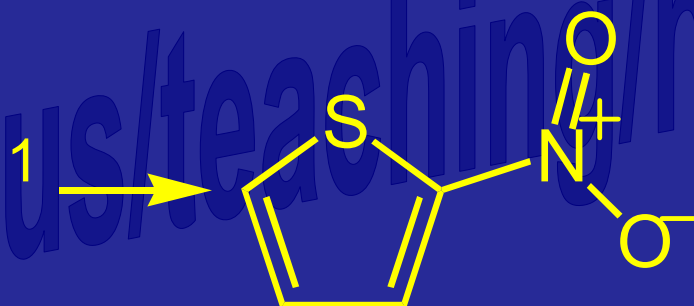
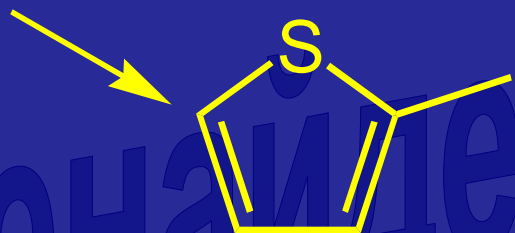


индофениновая проба темно -синее окрашивание

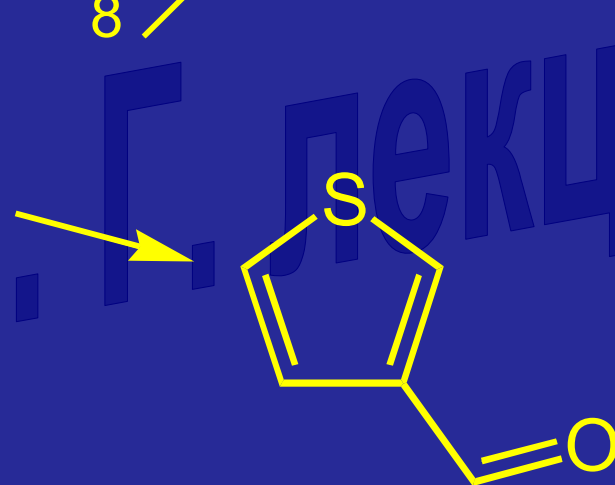
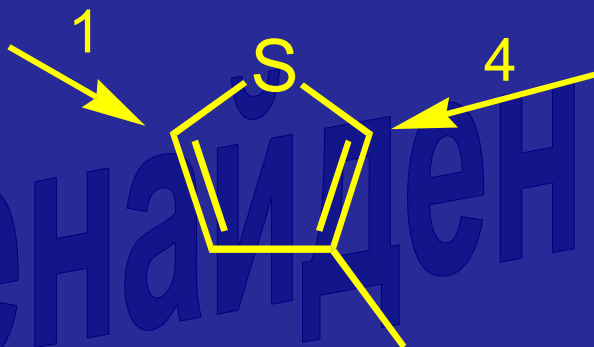
# Получение галогентиофенов



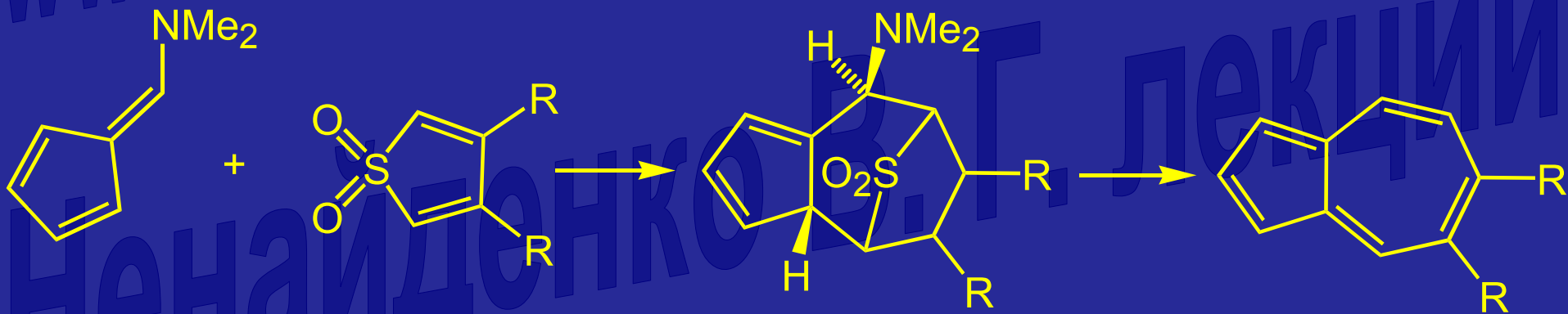
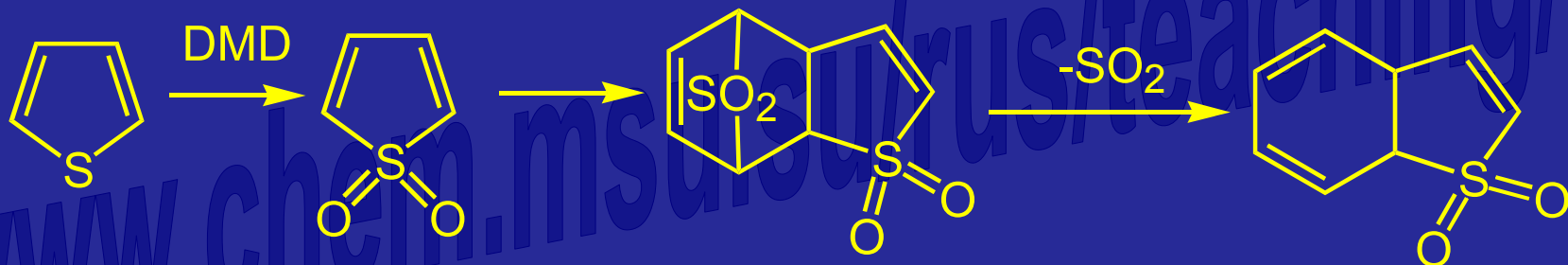
# Региохимия электрофильного замещения в тиофенах



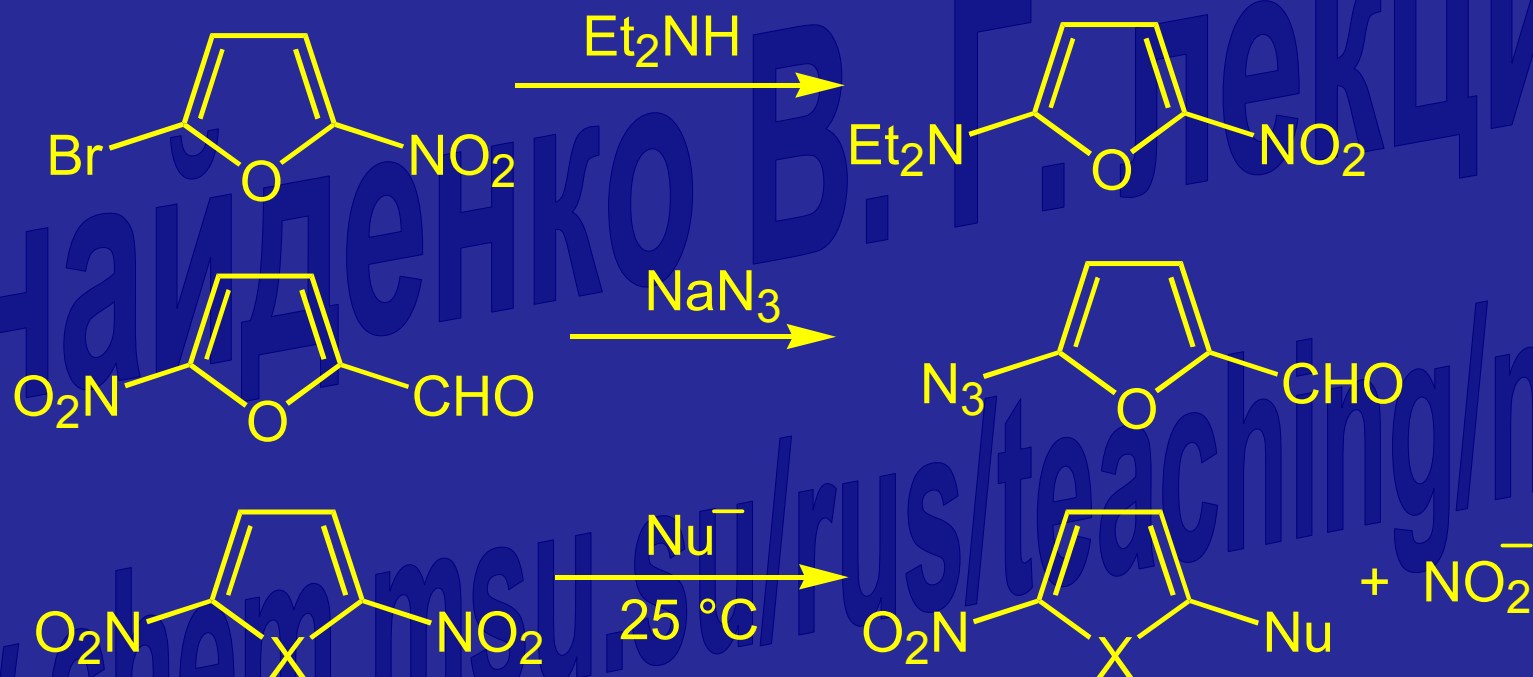
8



# Примеры реакций в тиофене по сере. Синтез азулена



# Нуклеофильное замещение в гетероциклах облегчено

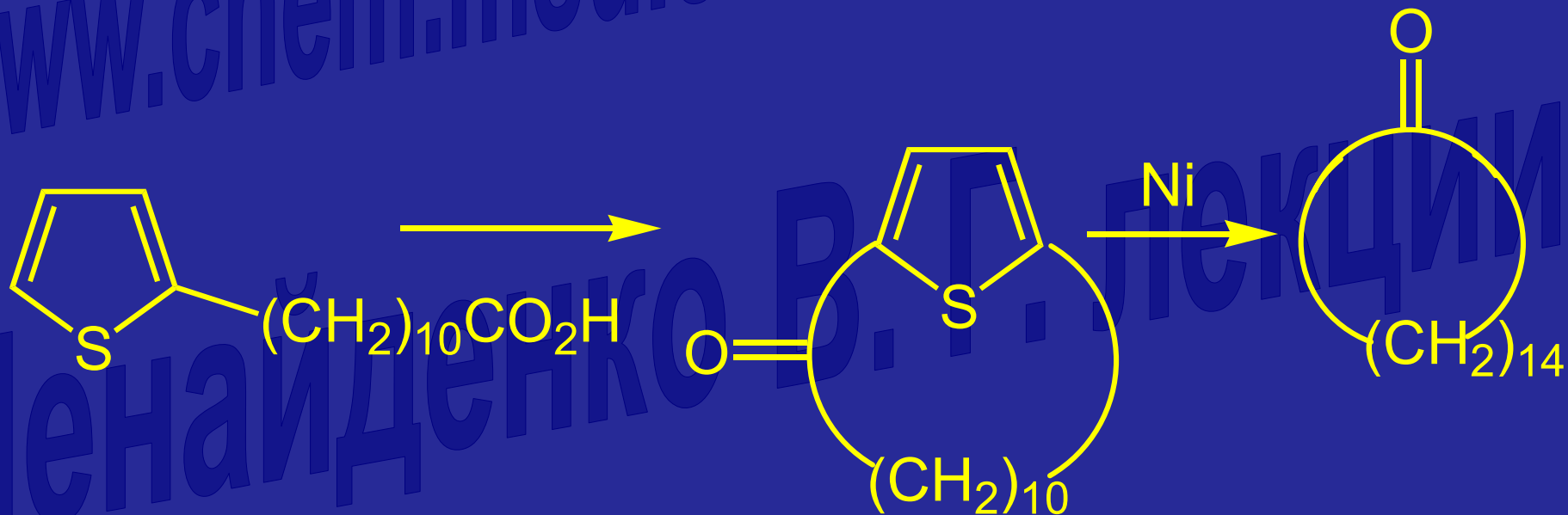
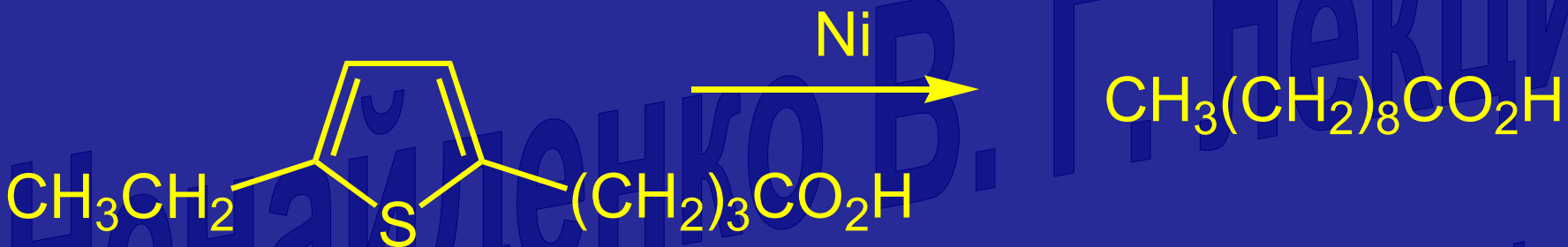


Нуклеофил

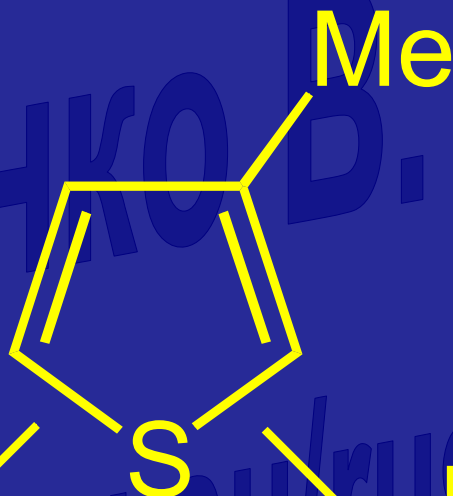
X	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S (в MeOH)	Пиперидин (в MeCN)
NMe	1	1
O	1.7*10 <sup>3</sup>	2.4*10 <sup>6</sup>
S	1.6*10 <sup>2</sup>	4.4*10 <sup>3</sup>
1,4-динитробензол	8.8*10 <sup>-3</sup>	9.6



# Восстановительная десульфуризация тиофенов

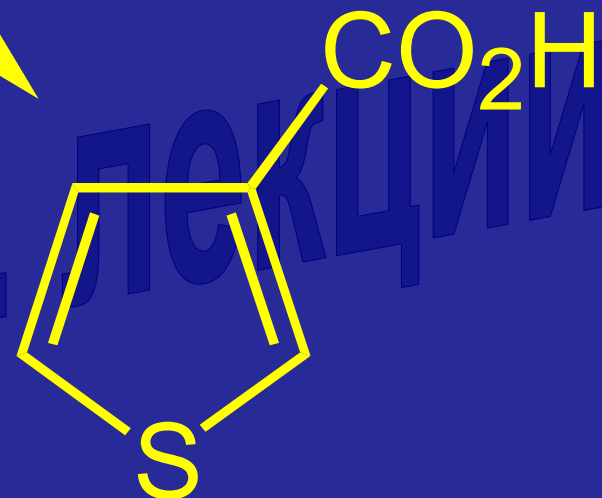
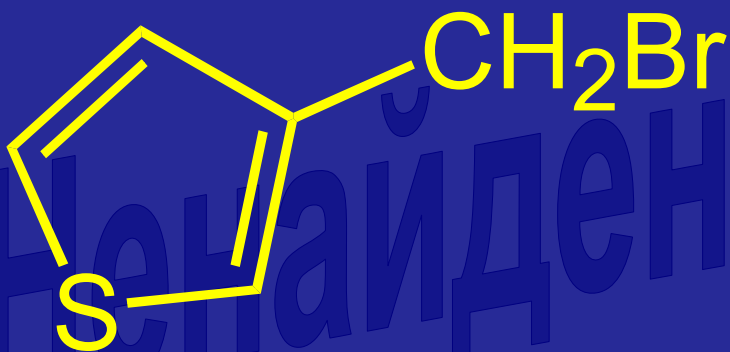


# Модификация боковой цепи

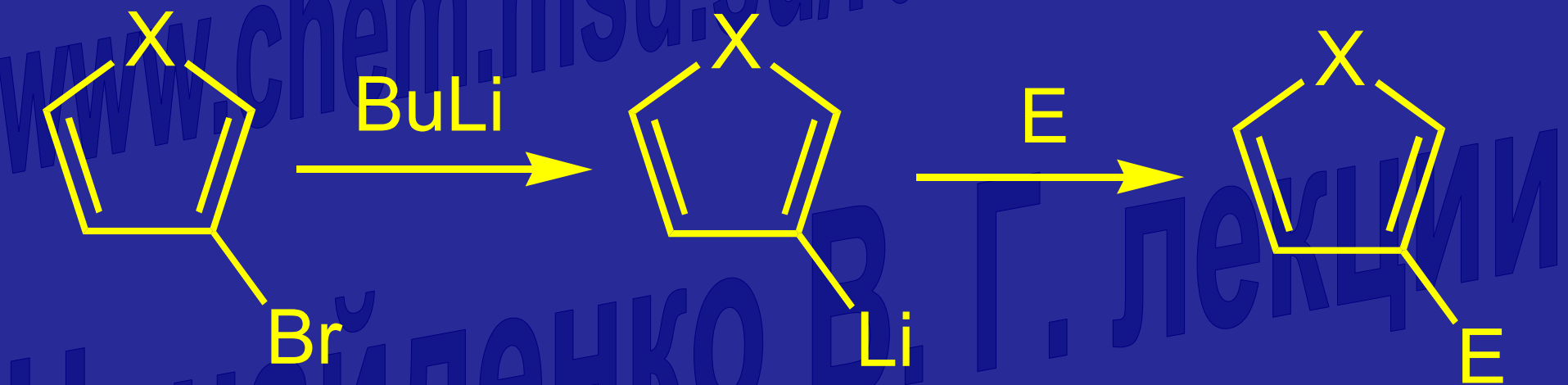


NBS, CCl<sub>4</sub>

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> водн.

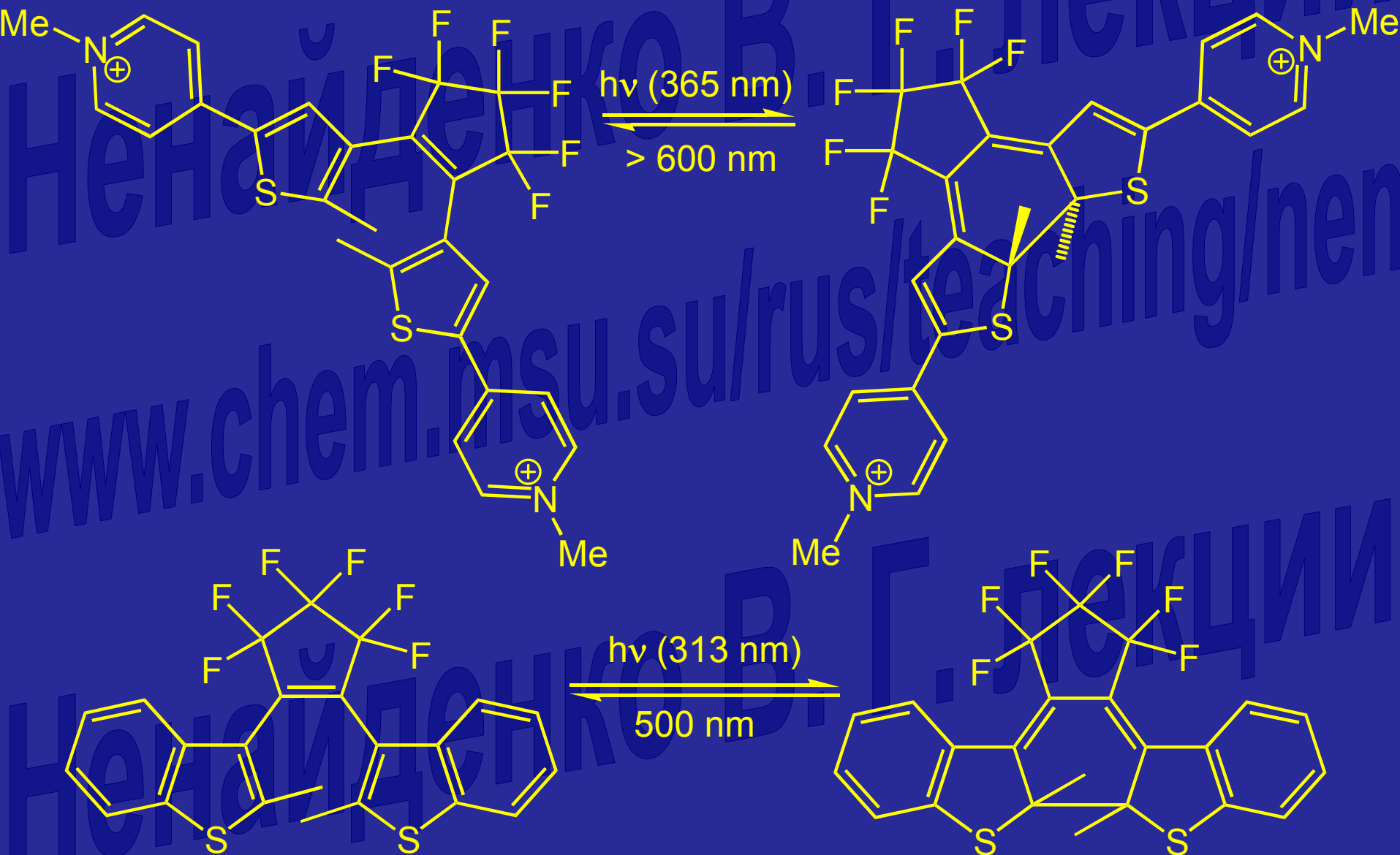


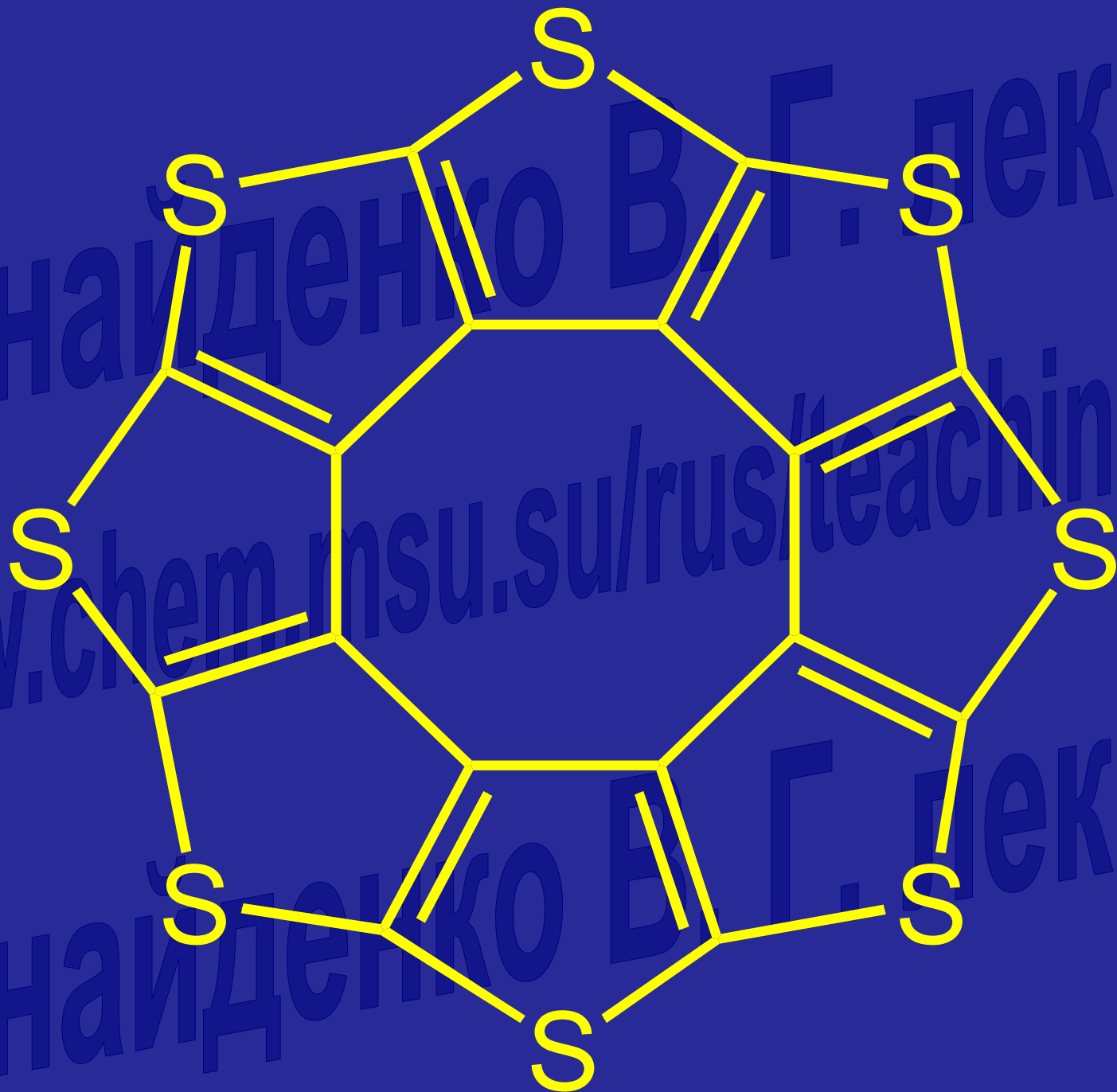
# Модификация Li-производных гетероциклов



X=NR, O, S

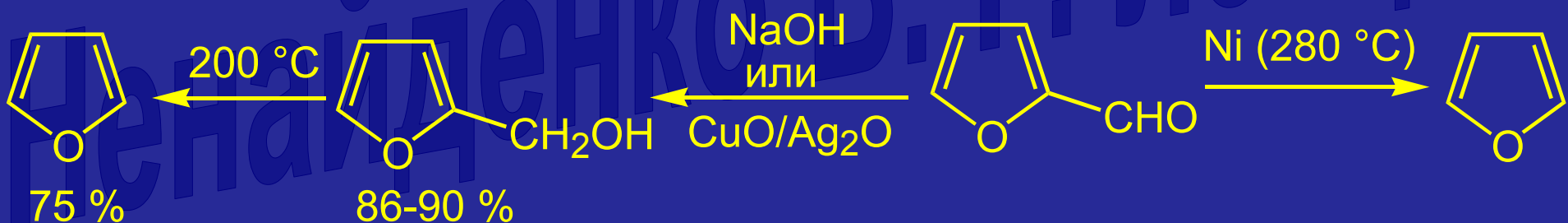
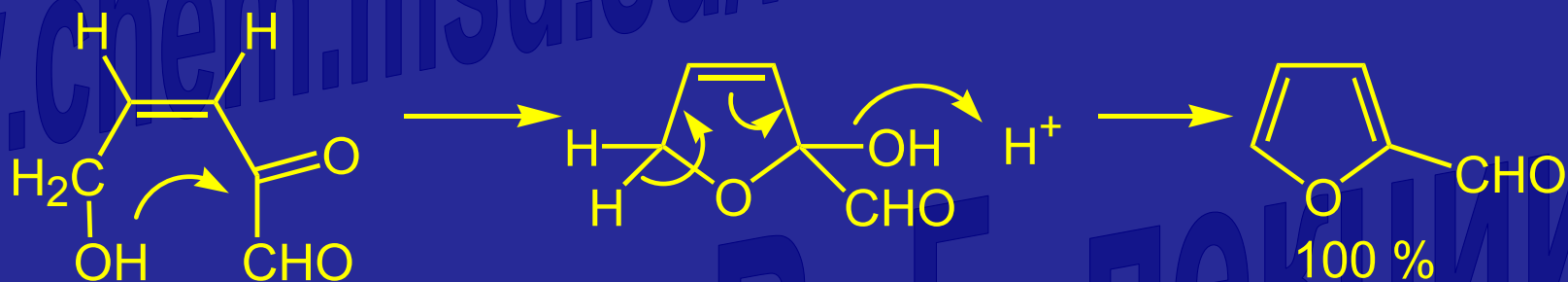
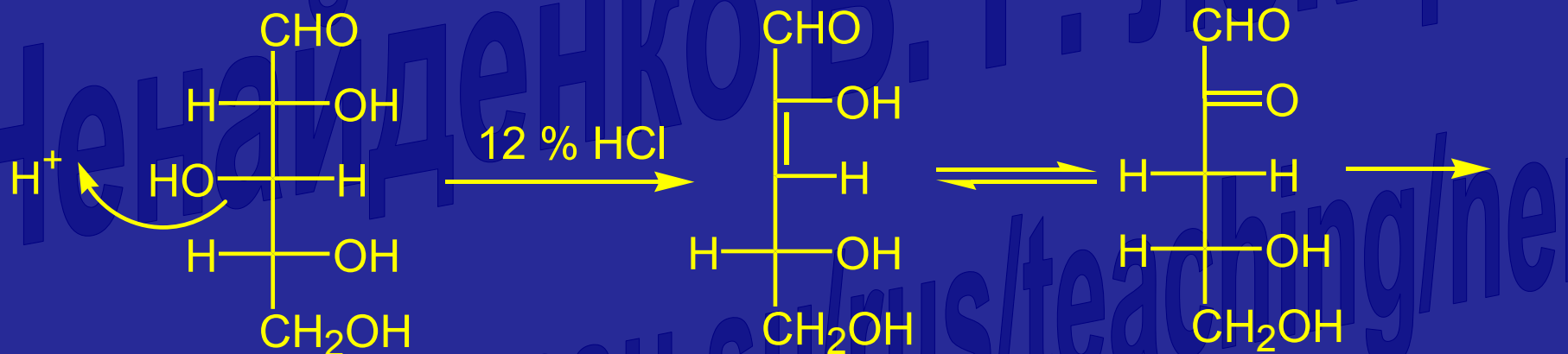
# Молекулярные переключатели на основе тиафена



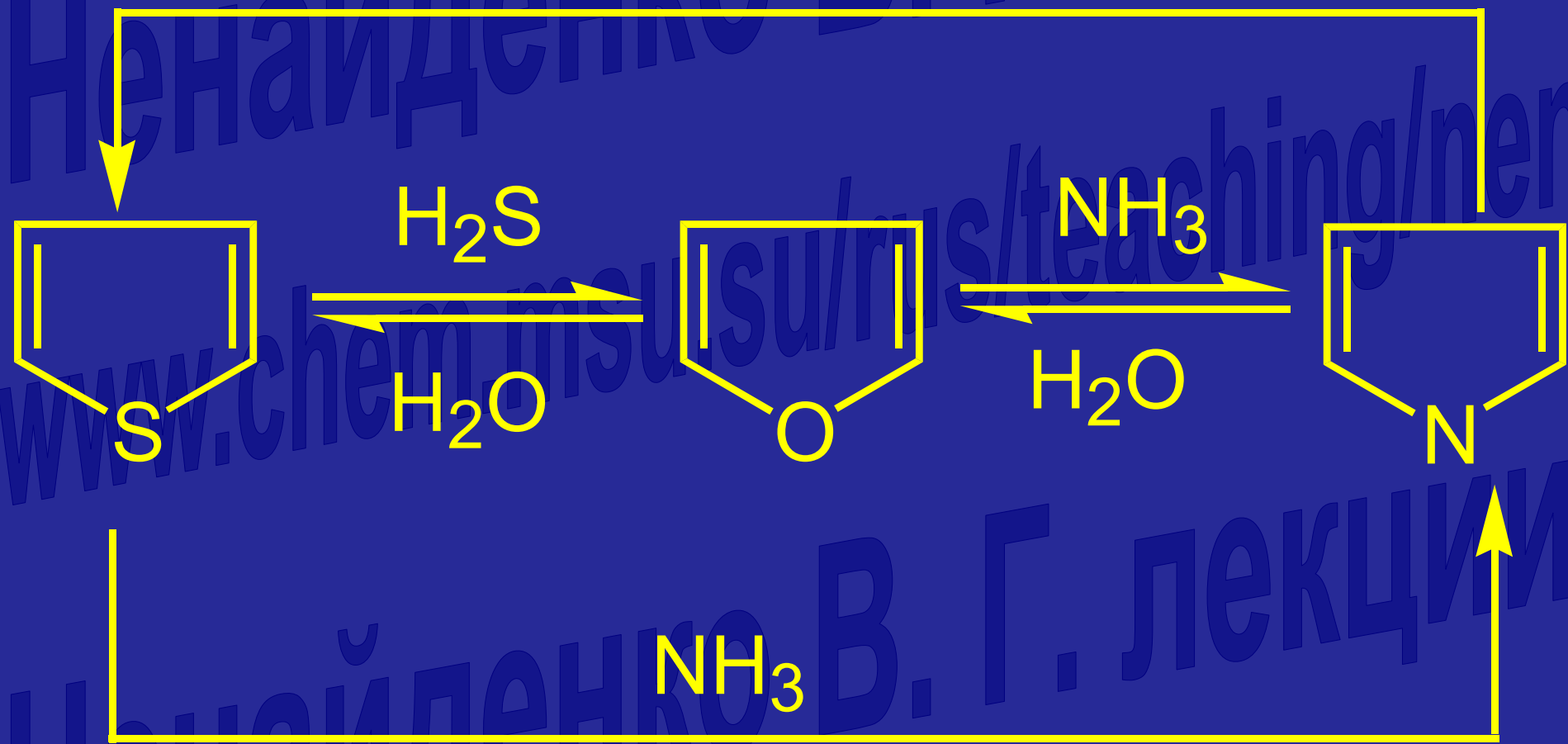


# Получение 5-членных гетероциклов

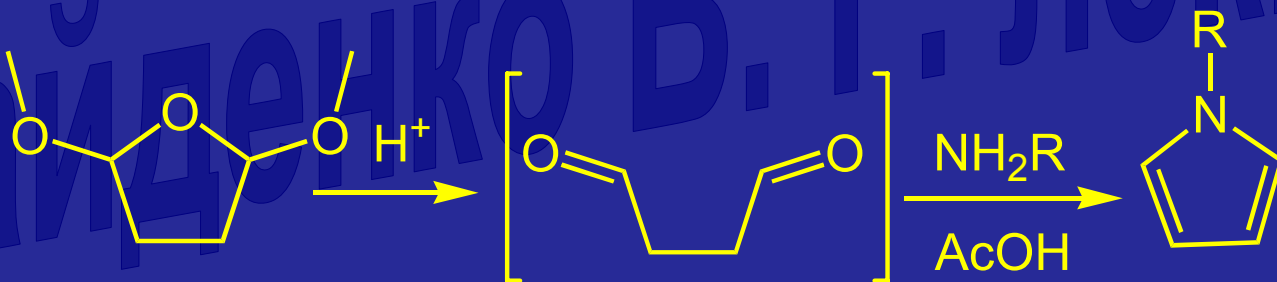
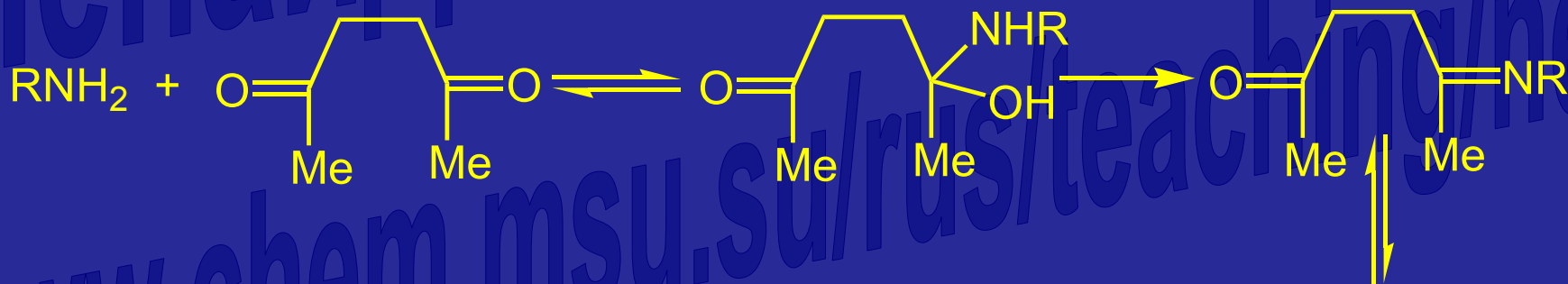
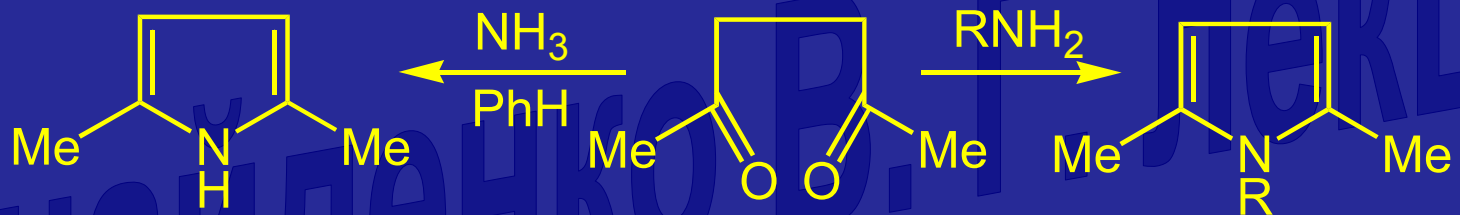
## Получение фурфуrola из пентоз



# Реакция Юрьева – взаимопревращения пиррола, фурана и тиафена

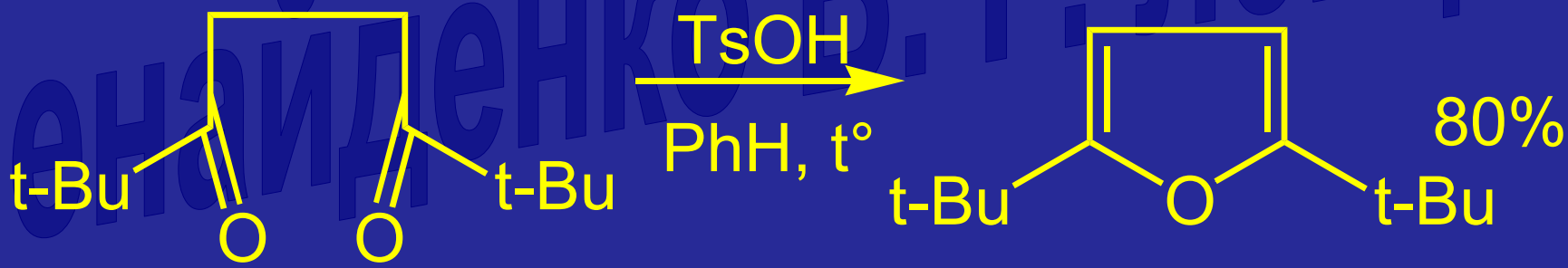
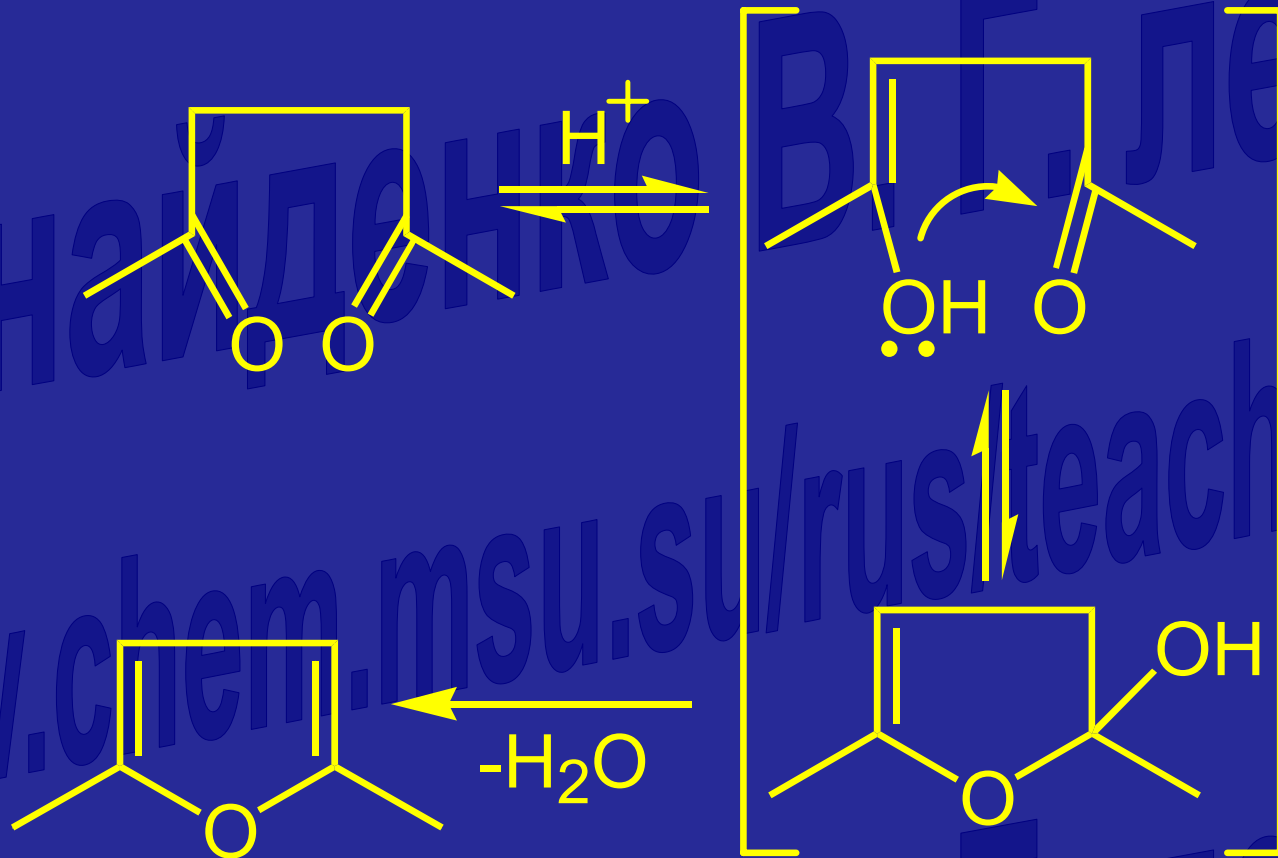


# Синтез пирролов Пааля-Кнорра

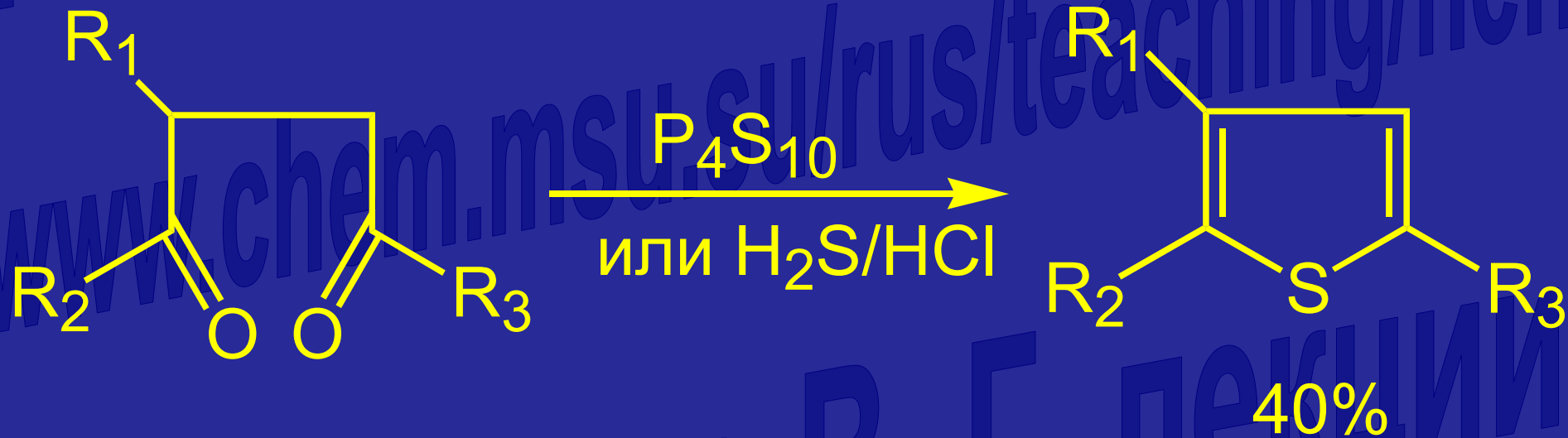




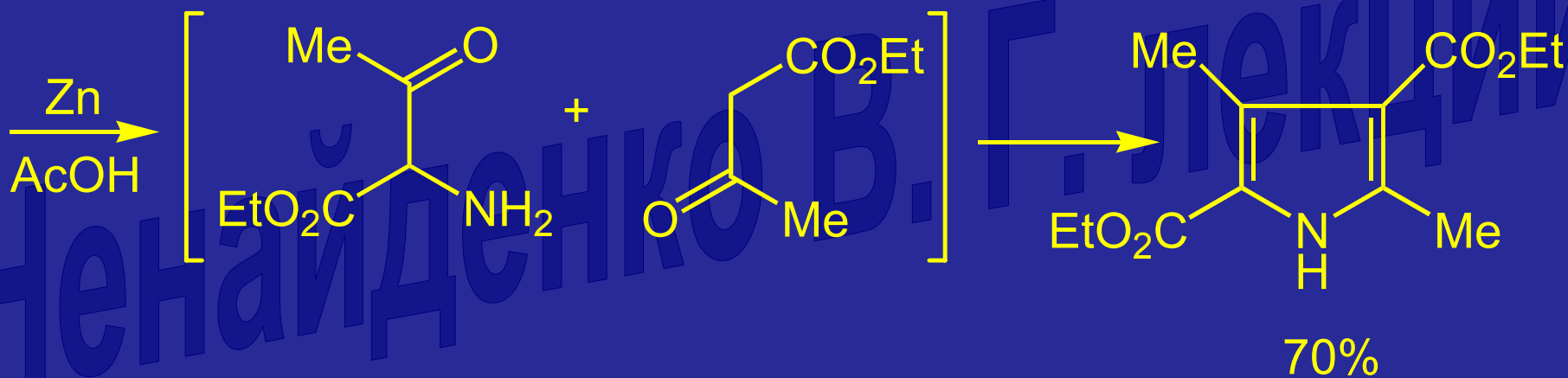
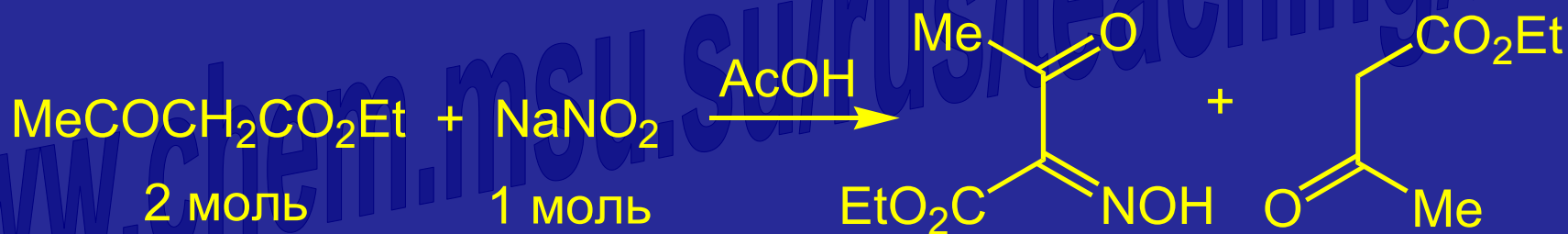
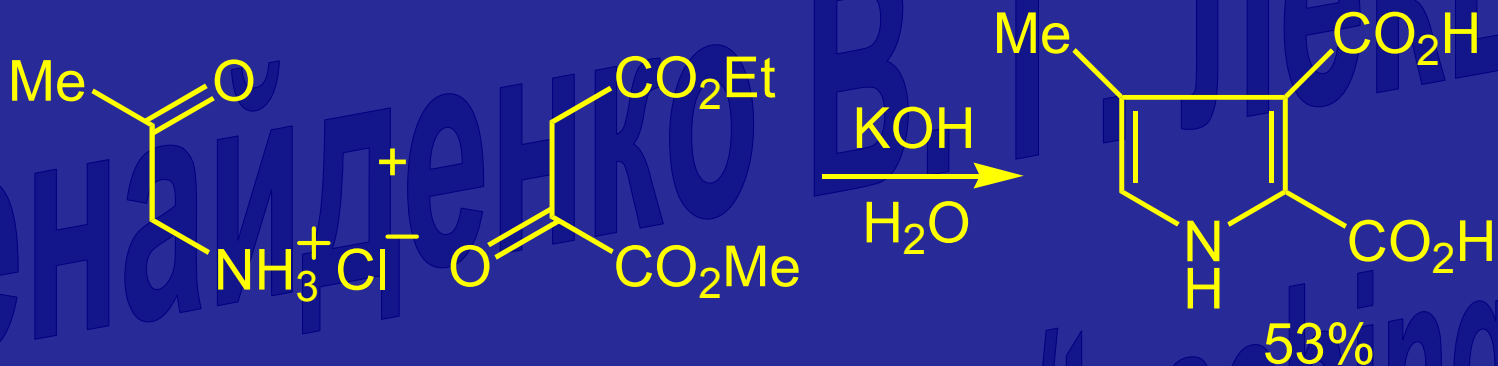
# Синтез фуранов по Паалю-Кнорру



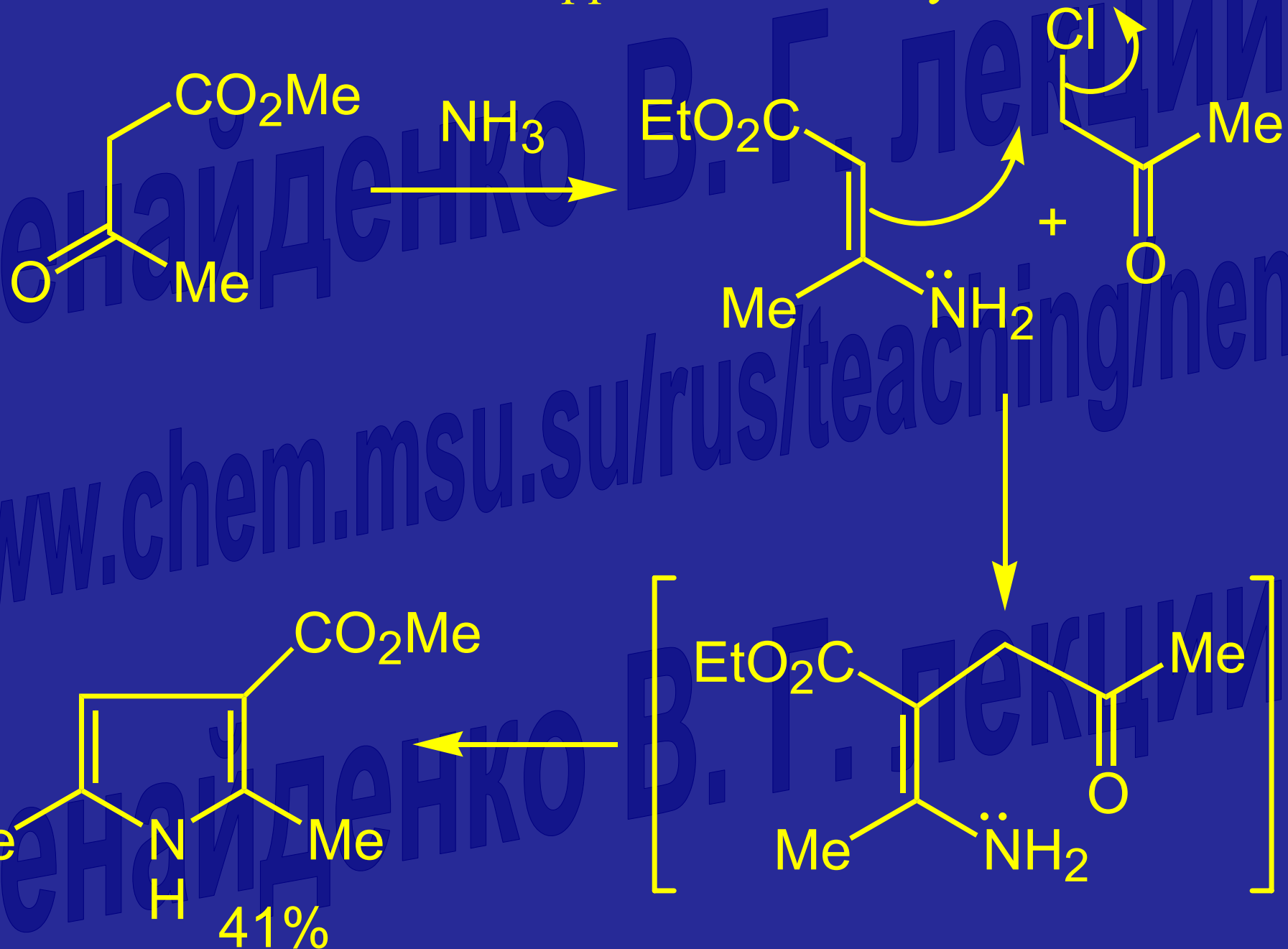
# Синтез тиофенов по Паалю-Кнорру



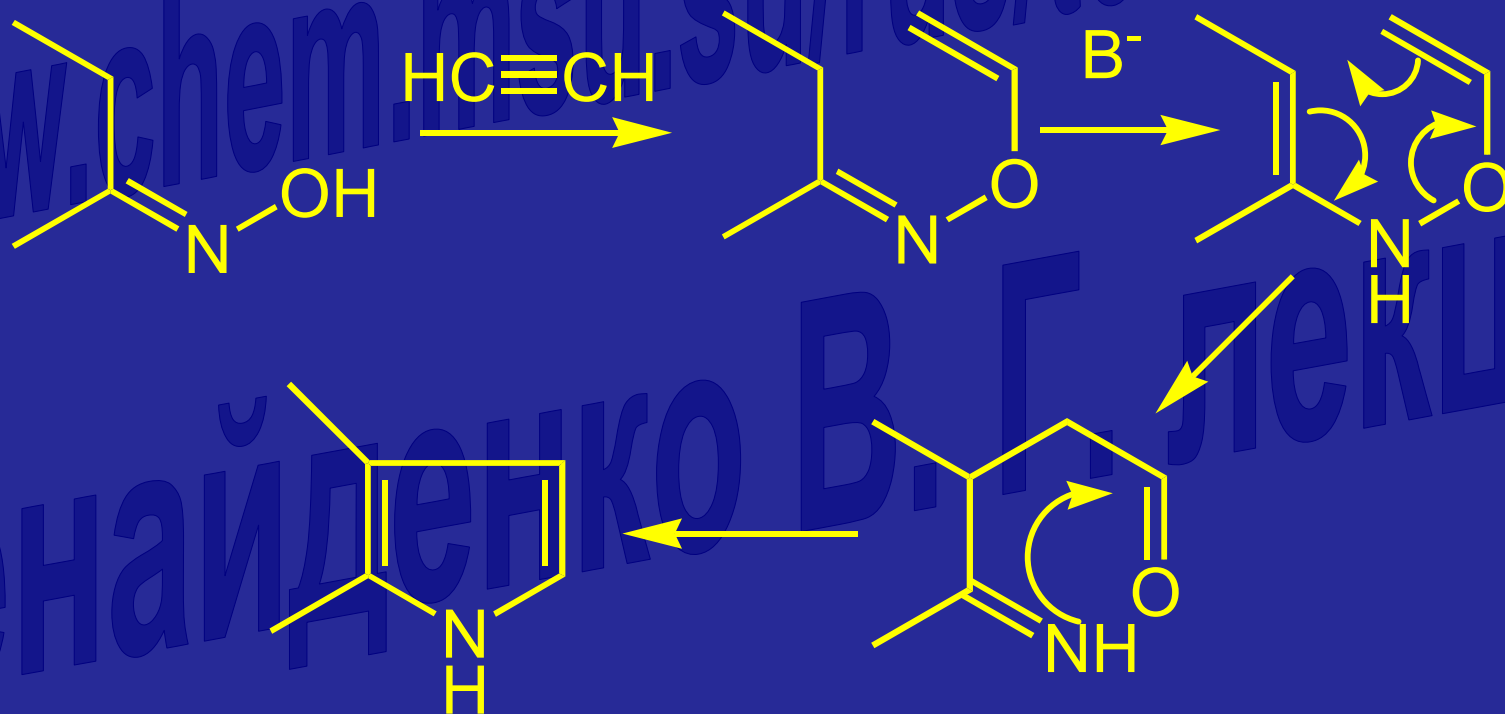
# Синтез пирролов по Кнорру



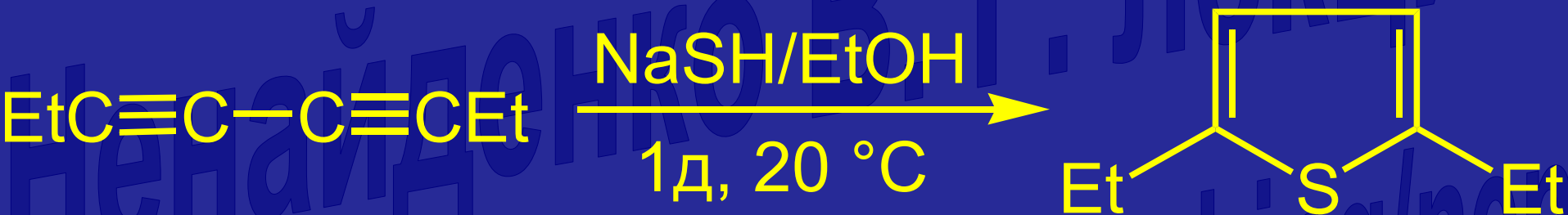
# Синтез пирролов по Ганчу



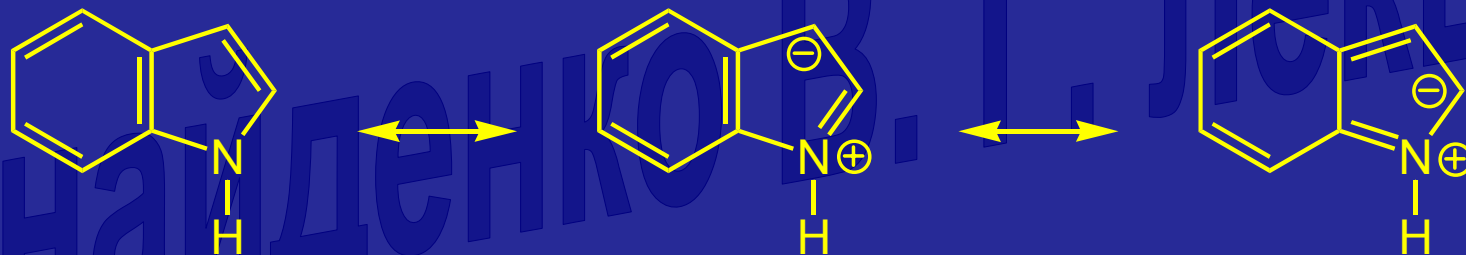
# Синтез пирролов по Трофимову



# Синтез тиофенов на основе фрагмента С-4



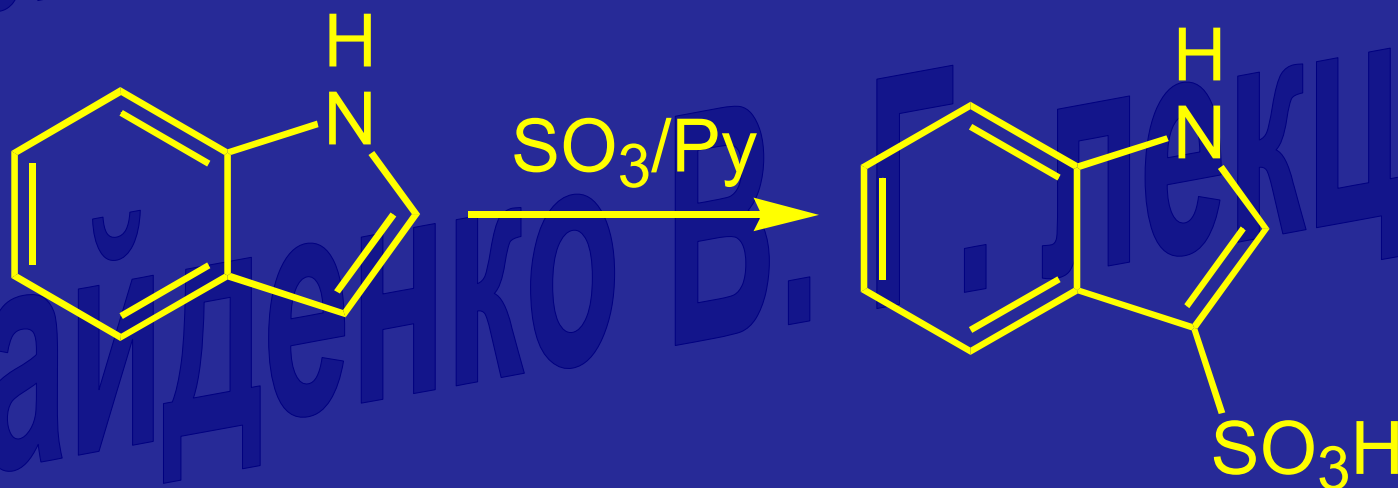
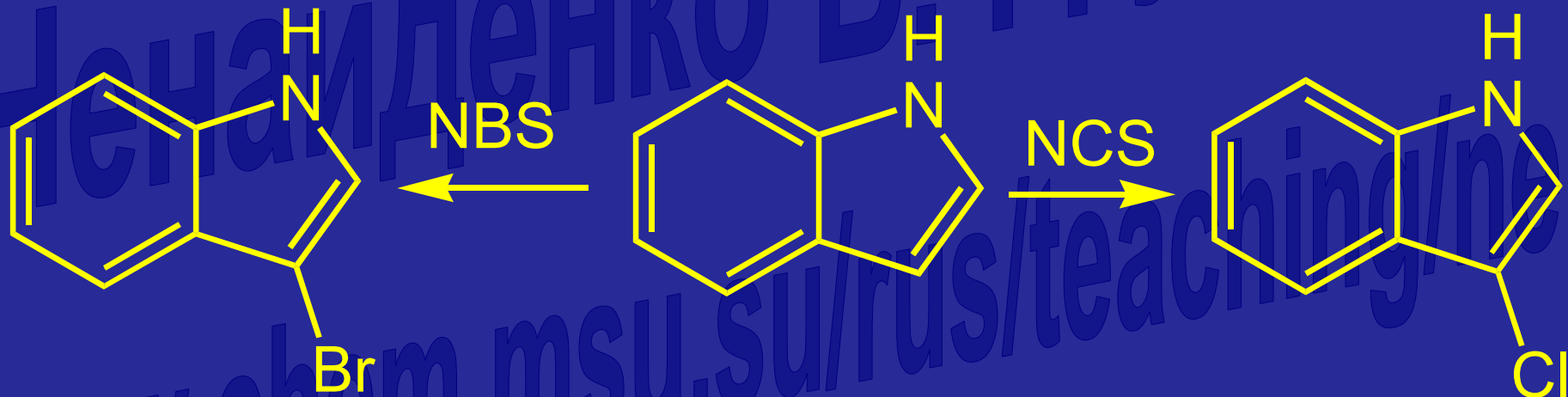
Индол  $\pi$ -избыточный гетероцикл,  
легко реагирует с электрофилами по 3-положению



Индол легко протонируется

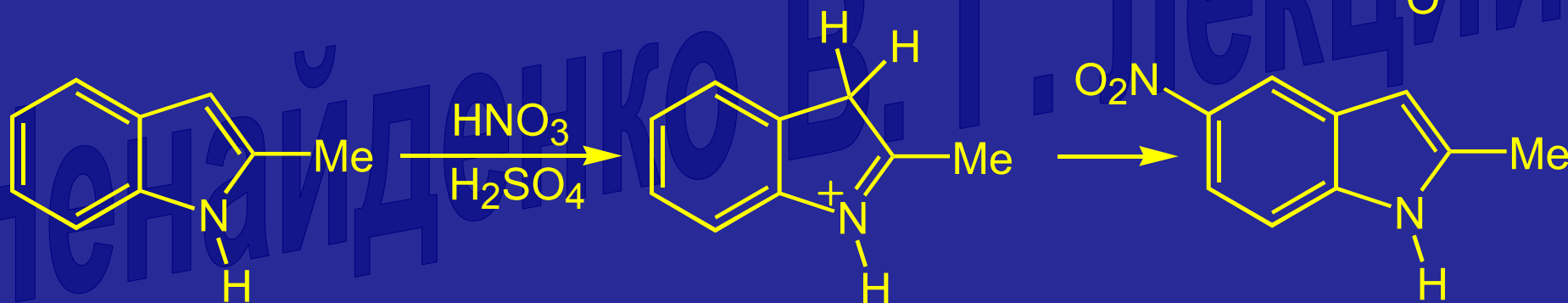
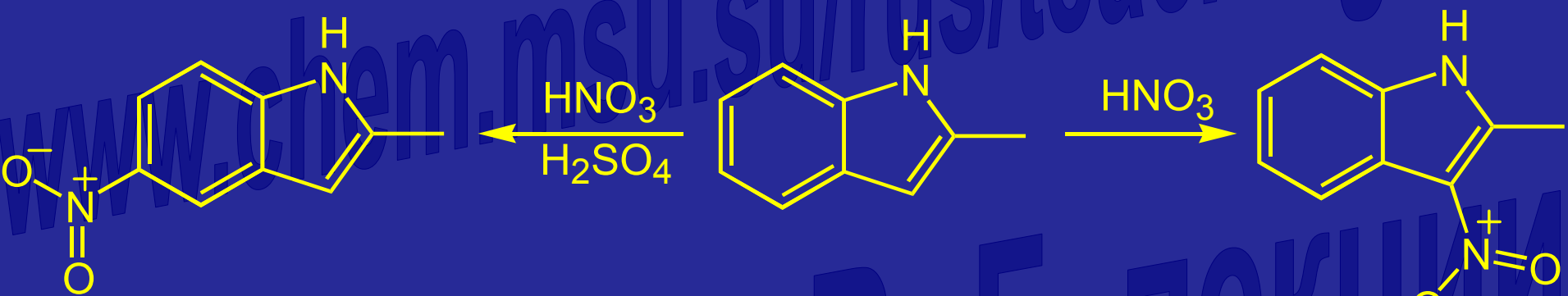
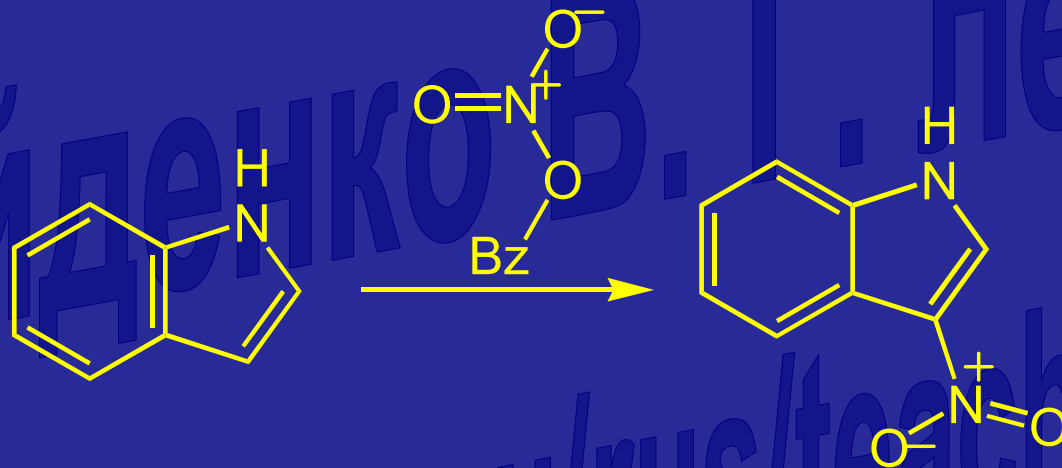


Галогенирование и сульфирование индола проводят в нейтральных условиях

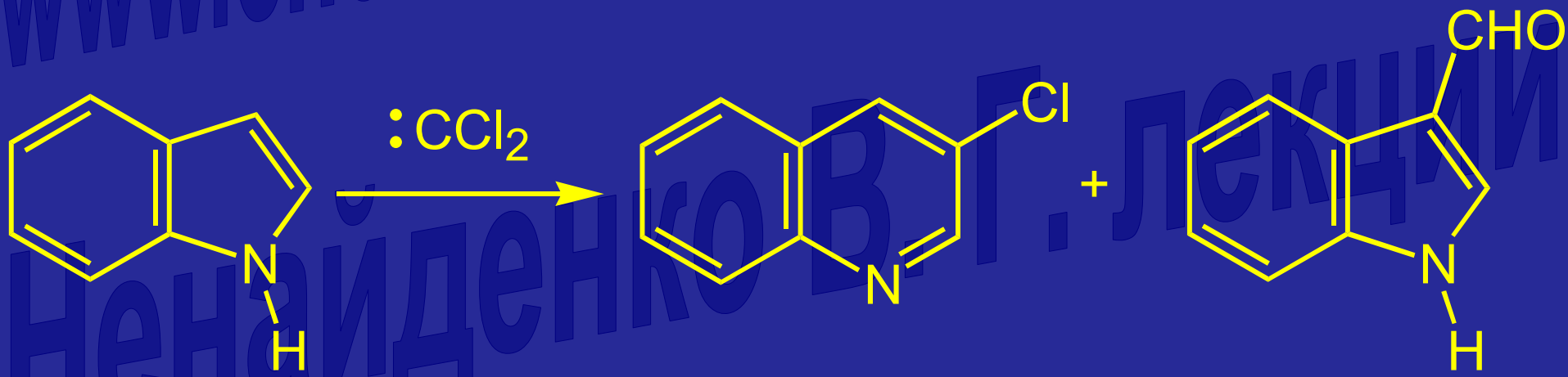
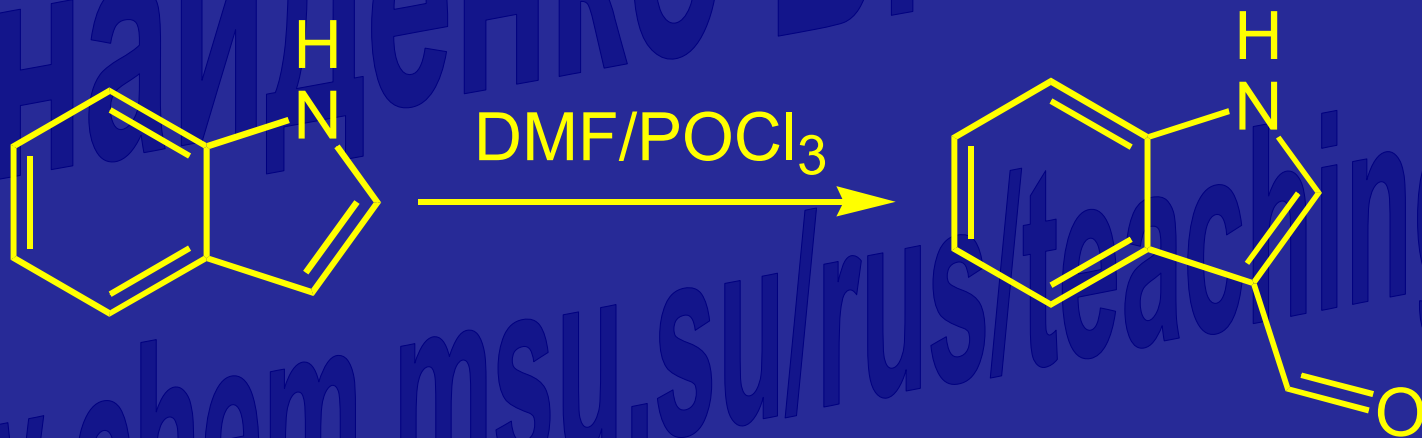




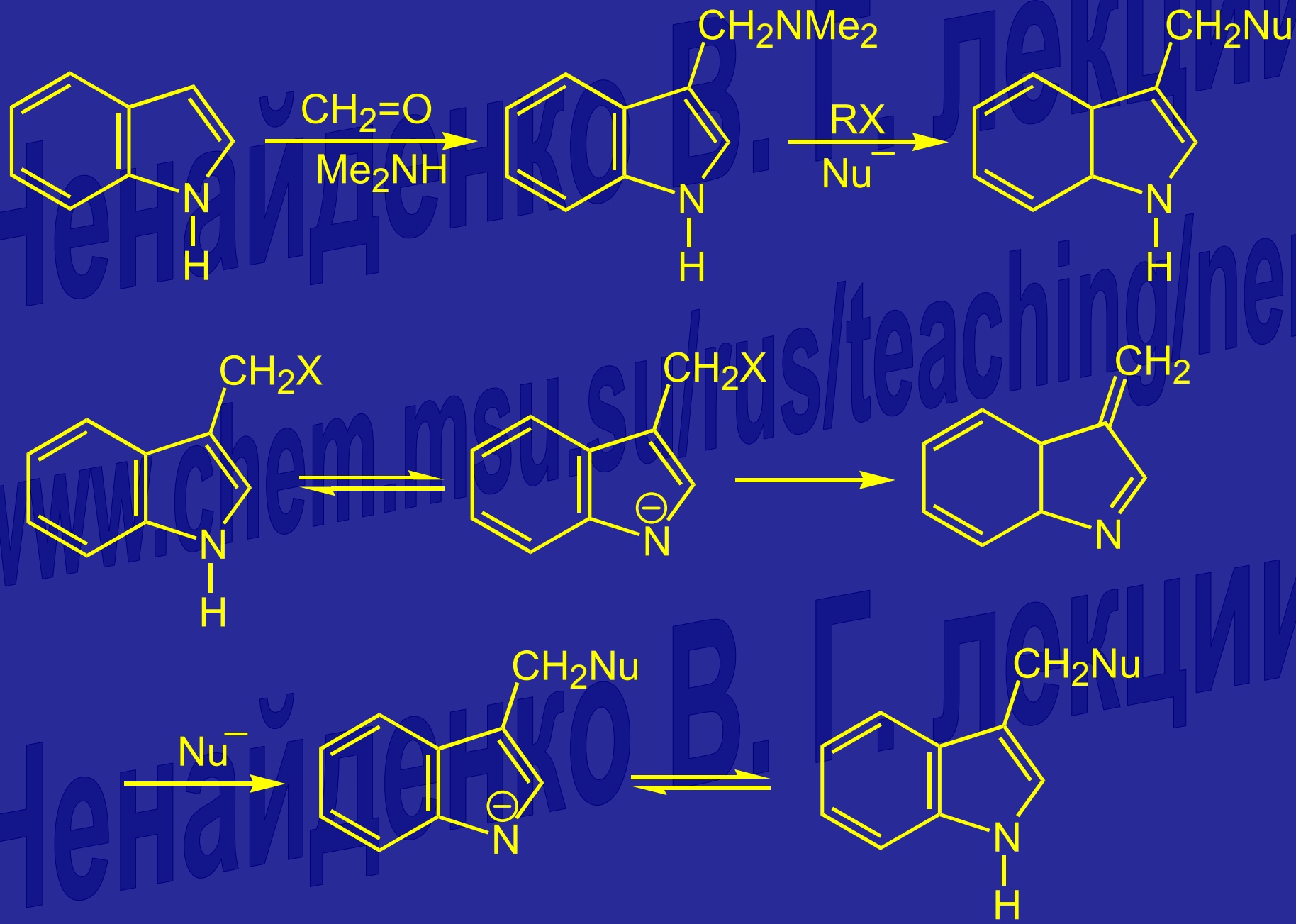
# Нитрование индола



# Формилирование индола

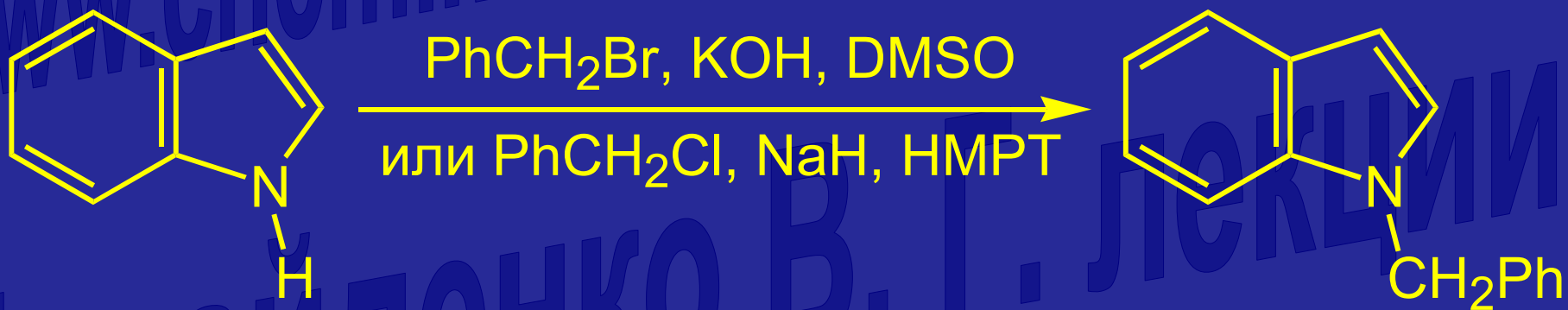
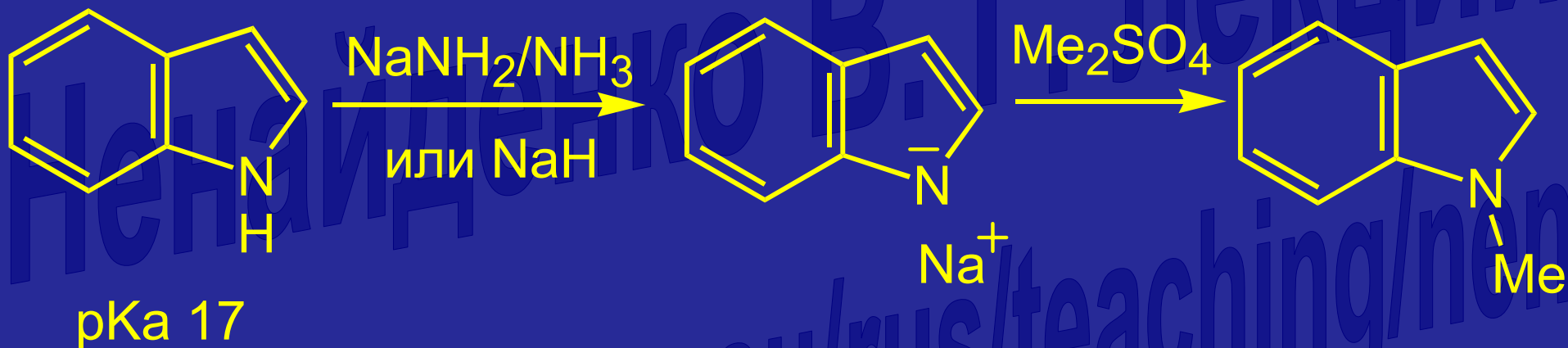


# Реакция Манниха. Получение грамина

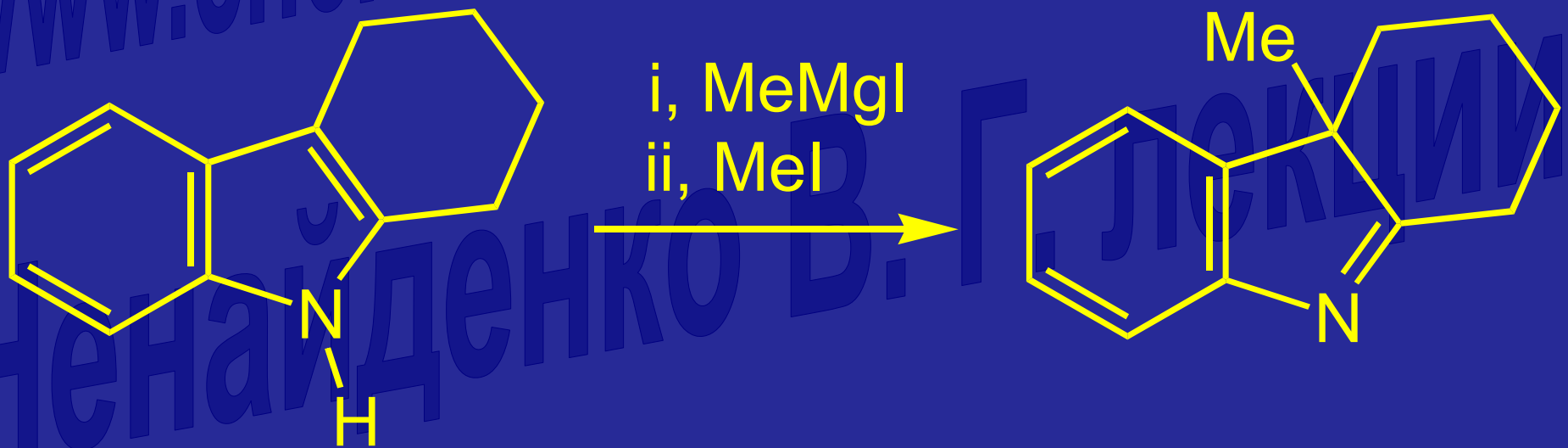
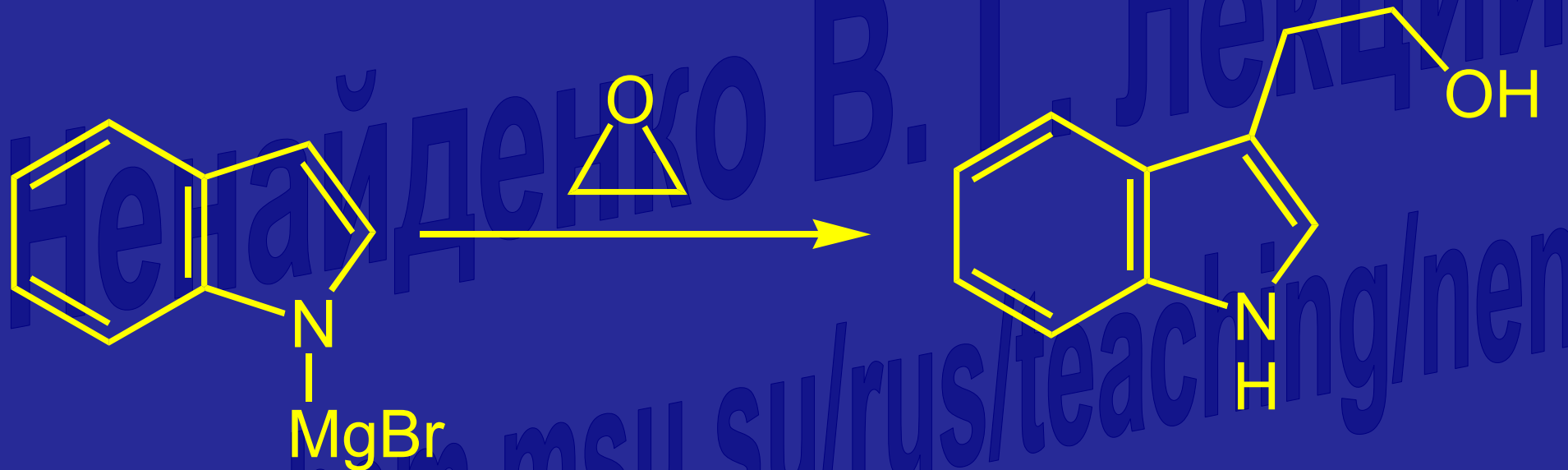




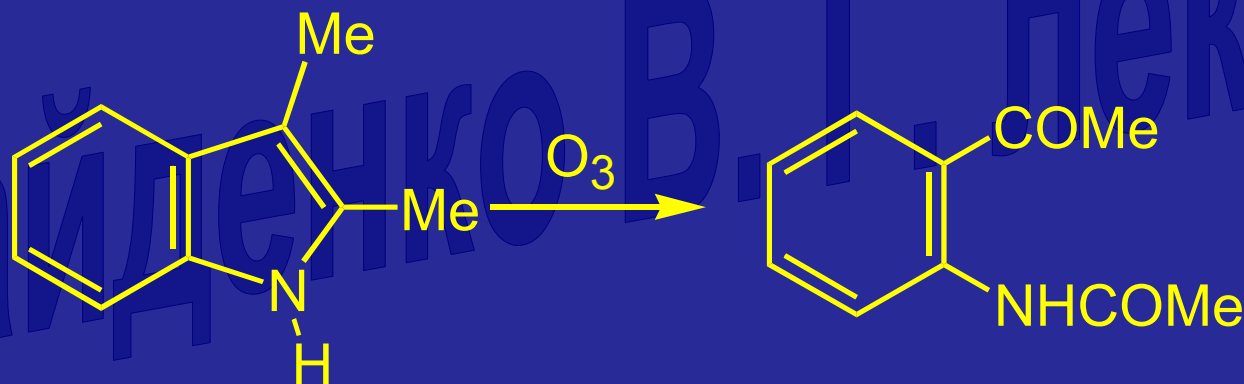
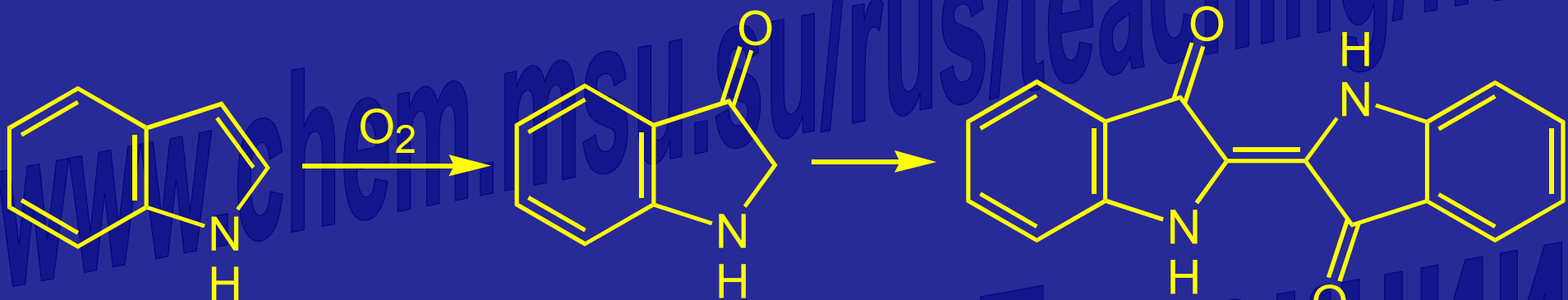
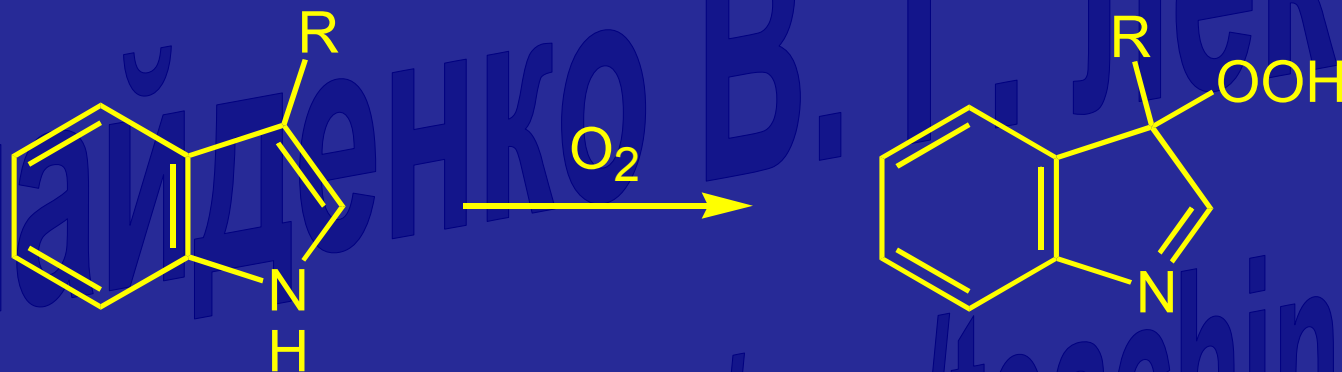
# Индол – слабая NH-кислота



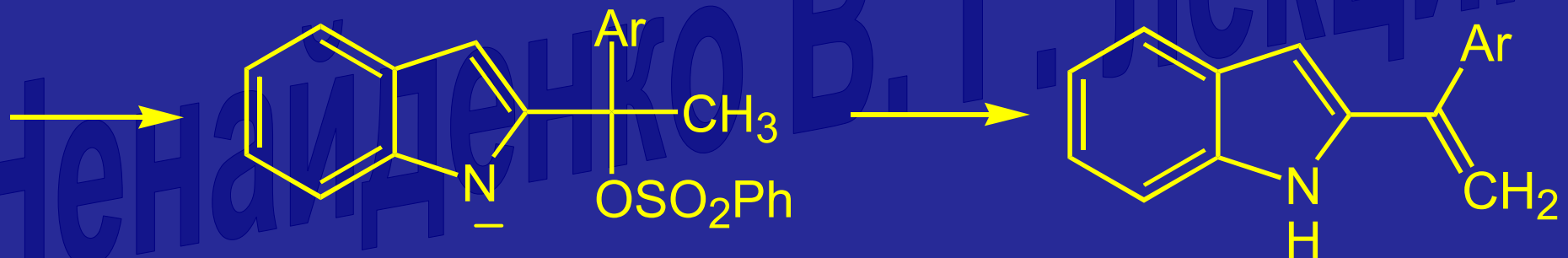
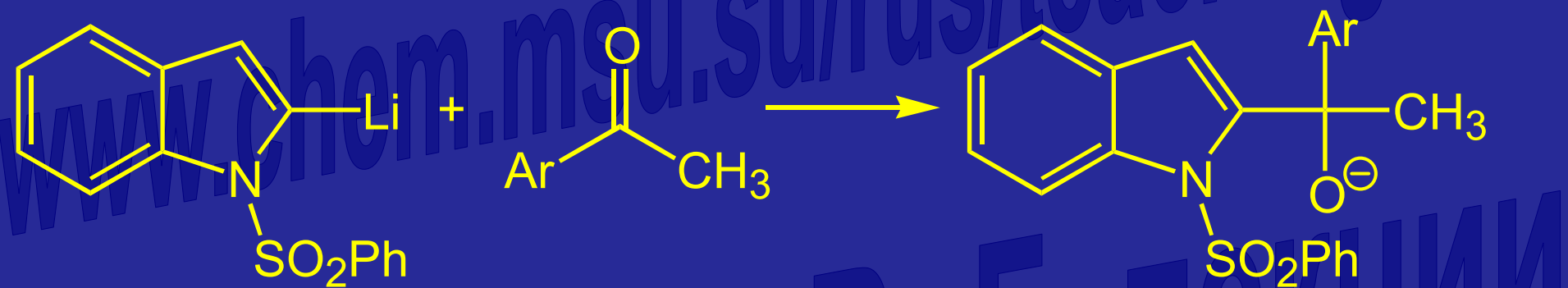
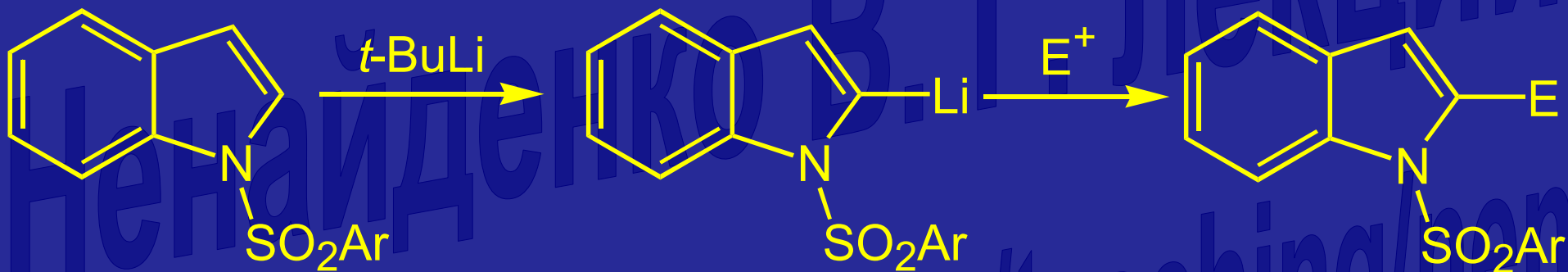
# Индолильный анион – амбидентный нуклеофил



# Окисление индолов, получение индиго



# C- литирование индолов





# Модификация индолинов

