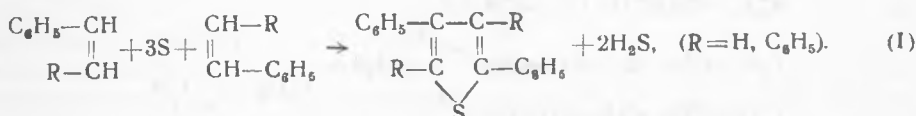


А. С. БРОУН и **М. Г. ВОРОНКОВ**

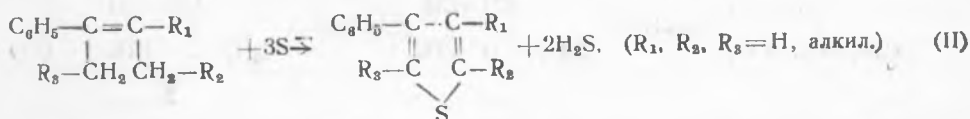
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФЕНИЛТИОФЕНОВ И ИХ ГОМОЛОГОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 5 I 1948)

Из литературных данных известно, что стирол, стильбен и некоторые их производные (1) при нагревании с серой реагируют и термолеккулярно с образованием фенилзамещенных тиофенов согласно общей схеме I:

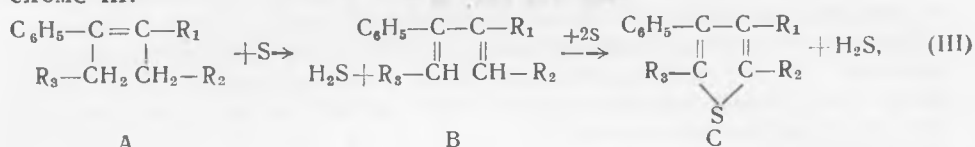


Изучение действия серы на α , β -алкилзамещенные стиролы и стильбены, равно как и на остальные фенилолефины с различным положением и числом фенильных групп, было впервые предпринято авторами настоящей статьи. Так, нами было показано (2), что при нагревании α , β -диметилстирола или α , β , β -триметилстирола с тремя эквивалентами серы при 190—210°С до полного прекращения выделения сероводорода происходит гладкое образование соответственно β -фенилтиофена (выход свыше 50%) и β -фенил- β' -тиотолена (выход около 40%) по общей схеме II:

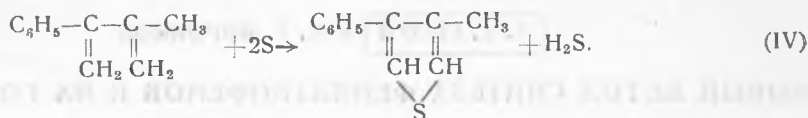


Полагая, что открытая реакция имеет общее значение, мы пытались согласно этой же схеме синтезировать и остальные два теоретически возможные β -фенилтиотолена. И действительно, при осуществлении реакции взаимодействия серы с α -метил- β -этилстиролом и β -метил- α -этилстиролом были получены соответственно β -фенил- α' -тиотолен (выход 26%) и неизвестный до сих пор β -фенил- α -тиотолен (выход 15%). При реакции осернения более сложных олефинов, например β -этил- α -пропилстирола и α -метил- β -изобутилстирола, также получались соответствующие гомологи β -фенилтиофена, но с меньшими выходами. Интересно, что при введении оксигруппы в бензольное кольцо исходных α , β -алкилзамещенных стиролов образование оксифенилтиофенов не имеет места. При введении же в фенильный радикал вместо оксигруппы метоксила происходит образование соответствующего метоксифенилтиофена. Предполагая что образование β -фенилтиофенов (III С) при взаимодействии серы с α , β -алкилзамещенными стиролами (III А) может протекать через стадию промежуточно обра-

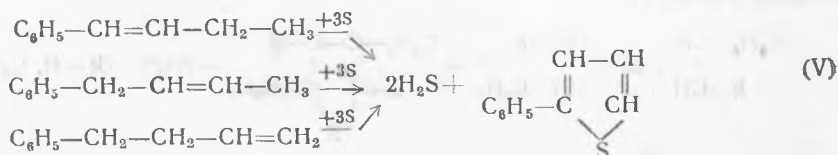
зующегося 2-фенилбутadiена-1, 3 или его производных (III В) согласно схеме III:



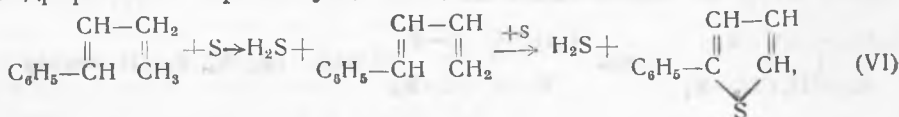
мы провели реакцию осернения 2-метил-3-фенилбутadiена-1, 3. При этом, как мы и ожидали, образовался β-фенил-β'-тиофен с выходом 25⁰/₀ по схеме IV:



Далее была выяснена возможность синтеза α-фенилтиофена и его гомологов при взаимодействии серы с фенилолефинами. С этой целью была изучена реакция осернения изомерных 1-фенилбутенов с различным положением двойной связи (-1, -2, -3). Во всех случаях образовался α-фенилтиофен с выходами до 35⁰/₀ по схеме V:

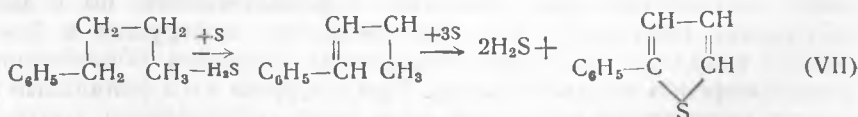


При нагревании серы с 1-фенилбутеном-1 образуется одновременно около 6,5⁰/₀ бутилбензола за счет гидрирования части исходного фенилолефина сероводородом, выделяющимся в процессе реакции. При осернении же 1-фенилбутена-3 наблюдалось попутно образование небольшого количества толуола. Предполагая и в данном случае, что замыкание боковой oleфиновой цепи в тиофеновый цикл происходит через промежуточно образующийся за счет предварительного S-дегидрирования 1-фенилбутadiен-1,3 по схеме VI:



нами была изучена реакция осернения последнего и установлено образование при этом α-фенилтиофена с выходом 8—10⁰/₀.

Представлялось интересным выяснить возможность получения фенилтиофенов при взаимодействии серы с высшими алкилбензолами с алифатическим радикалом, содержащим не менее 4 атомов углерода в виде прямой цепи. Эти углеводороды должны дегидрироваться серой в соответствующие фенилолефины, переходящие далее в фенилтиофены. В случае, например, 1-фенилбутана реакция должна протекать по следующей схеме VII:



Проведенные нами опыты показали, что при длительном нагревании 1- или 2-фенилбутана с серой наблюдается образование α- или соответственно β-фенилтиофена с выходом около 5⁰/₀ от теоретического.

Аналогично реагируют и более сложные алкилбензолы. Так например, 2-метил-4-фенилбутан образует с серой при 197—245° даже более гладко (выход 12⁰/₁₀) α -фенил- β' -тиотолена.

Таким образом, нами показано, что α - и β -фенилтиофены и их гомологи образуются при действии серы на фенилзамещенные олфины и некоторые их производные, фенилбутадienes и его гомологи и высшие алкилбензолы. Во всех случаях тиофеновое кольцо образуется за счет интрамолекулярного замыкания через серу алифатического радикала, содержащего не менее 4 атомов углерода в виде прямой цепи, вне зависимости от наличия или положения двойных связей в этой цепи. Последнее обстоятельство сказывается лишь на выходах фенилтиофенов, которые оказываются максимальными в случае гомологов стирила. Из фенилдиолефинов и алкилбензолов выходы фенилированных тиофенов получаются ниже, чем из соответствующих фенилолефинов. Подобное неизвестное до сих пор направление реакции интрамолекулярного осернения фенилолефинов является новым, простым и удобным методом синтеза α - и β -фенилтиофенов и их гомологов — соединений, ранее труднодоступных и поэтому почти не изученных.

В заключение приведем описание синтеза некоторых из полученных нами фенилтиофенов и данные их исследования.

Синтез β -фенил- α' -тиотолена и β -фенил- α -тиотолена. 36,6 г (0,25 г-моля) α -метил- β -этилстирола и 24,0 г (0,75 г-ат) серы нагревались при 210° в течение 10 час. до прекращения выделения сероводорода. Продукт реакции перегонялся в вакууме и очищался перекристаллизацией из разбавленного спирта. Выход чистого β -фенил- α' -тиотолена 26,2⁰/₁₀ от теоретического. Серебристо-белые листочки с перламутровым блеском. Хорошо растворимо в большинстве органических растворителей. Т. пл. 73,5—73,7°; т. кип. 272,0—274,0° (750 мм).

Найдено: M 170,1; 174,3.
 $C_{11}H_{10}S$. Вычислено: M 174,25.

Найдено %: S 18,07; 18,29
 $C_{11}H_{10}S$. Вычислено %: S 18,40.

С изатинсерной кислотой дает нехарактерное зеленое окрашивание. С ацетатом ртути образует производное, растворимое в спирте, ацетоне, эфире и плавящееся при 113,3—113,5°.

Аналогичным путем синтезировался и β -фенил- α -тиотолена из 73,0 г (0,5 г-моля) α -этил- β -метилстирола и 48,0 г (1,5 г-ат) серы, нагревавшихся при 210° в течение 9 час. Продукт реакции перегонялся в вакууме. Собранная широкая фракция обрабатывалась в эфирном растворе металлической ртутью для удаления не вошедшей в реакцию свободной серы. После фильтрования и отгонки эфира остаток трехкратно фракционировался в вакууме над порошком железа. Получено 13,0 г (15⁰/₁₀) β -фенил- α -тиотолена в виде бесцветной жидкости, обладавшей следующими константами: т. пл. —0,5—+0,2°; т. кип. 258,8—260,0° (760 мм); 136,0—136,5° (16 мм); 86,7—87,2° (1 мм); $d_4^{20} = 1,1096$; $n_D^{20} = 1,59055$; $n_D^{20} = 1,59713$; $n_F^{20} = 1,61466$.

Найдено: MR_C 53,04; MR_D 53,51; MR_F 54,77.
 $C_{11}H_{10}SF_5$. Вычислено: MR_C 53,62; MR_D 54,06; MR_F 55,04; γ^{20} 39,96.

Найдено: P 394,9.
Вычислено: P 399,4 (по Гиблингу).

Найдено: M 170,5; 175,6
 $C_{11}H_{10}S$. Вычислено: M 174,25.

Найдено %: S 18,17; 18,03.
 $C_{11}H_{10}S$. Вычислено %: S 18,40.

Полученный β -фенил- α -тиотолена дает с серноокислым раствором изатина интенсивно красное окрашивание. С ацетатом ртути образует производное с т. пл. 126,5—129°.

Синтез α -фенилтиофена. 39,3 г (0,32 г-моля) 1-фенилбутена-1 и 28,9 г (0,9 г-ат) серы нагревались при 200—210° в течение 15 час.

до прекращения выделения сероводорода. Образовавшаяся дегтеобразная масса подвергалась фракционированной перегонке в вакууме. Были собраны две фракции: с т. кип. 46—80° при 3 мм (2,6 г) и 80—105° при 3 мм (16,85 г). Первая фракция была перегнана дважды над металлическим натрием, после чего обладала следующими константами: т. кип. 178—180° (760 мм); $d_4^{20} = 0,8642$; $n_D^{20} = 1,4937$; $n_F^{20} - n_C^{20} = 0,0148$; $\gamma^{20} = 29,45$, соответствующими литературным данным для 1-фенилбутана. Полученный 1-фенилбутан был идентифицирован в виде сульфонида с т. пл. 94—95°. Вторая фракция (выход сырого α -фенилтиофена 35%) очищалась повторной перекристаллизацией из 90% спирта при сильном охлаждении. α -фенилтиофен — серебристо-белые пластинчатые кристаллы — обладает следующими константами: т. пл. 34—34,5°; т. кип. 256,1° (760 мм); $d_4^{35} = 1,1215$; $n_C^{35} = 1,6228$; $n_D^{35} = 1,6320$; $n_F^{35} = 1,6553$.

Найдено: MR_C 50,36; MR_D 50,96; MR_F 52,44.
 $C_{10}H_8SF_5$. Вычислено: MR_C 49,03; MR_D 49,45; MR_F 50,37; γ^{35} 40,16.

Найдено: P 359,7.
 Вычислено: P 361,8 (по Гиблингу).

Найдено: M 159,6; 161,8.
 $C_{10}H_8S$. Вычислено: M 160,22.

Найдено %: S 20,03; 19,93.
 $C_{10}H_8S$. Вычислено %: S 20,03.

α -фенилтиофен дает характерную индофениновую реакцию (синее окрашивание). С ацетатом ртути образует белый осадок ртутного производного, которое при нагревании разлагается не плавясь. При обработке водным раствором хлорной ртути и ацетата натрия образуется ртутное производное (т. пл. 235—236° с разложением).

Аналогичным образом α -фенилтиофен получался и из остальных 1-фенилбутенов (выход около 25%), из 1-фенилбутадиена-1,3 (выход 8%) и из 1-фенилбутана (выход 5%). В последнем случае, однако, реакция проводилась более длительное время (35 час.).

Синтез α -фенил- β' -тиотолена. 35,8 г (0,24 г-моля) 2-метил-4-фенилбутана и 30,0 г (0,96 г-ат) серы нагревались при 200—245° в течение 14 час. до прекращения выделения сероводорода. Продукт реакции извлекался кипящим метиловым спиртом. Спирт отгонялся, и остаток несколько раз фракционировался в вакууме над порошком железа. Полученный α -фенил- β' -тиотолена (выход 12%) обладал следующими константами: т. пл. 17,2°; т. кип. 278,6° (764 мм); $d_4^{20} = 1,1069$; $n_C^{20} = 1,62320$; $n_D^{20} = 1,63196$; $n_F^{20} = 1,65626$.

Найдено: MR_C 55,53; MR_D 56,61; MR_F 57,85.
 $C_{11}H_{10}S$. Вычислено: MR_C 53,62; MR_D 54,06; MR_F 55,04; γ^{20} 41,79.

Найдено: P 400,2.
 Вычислено: P 399,4 (по Гиблингу).

Найдено: M 171,8; 172,1.
 $C_{11}H_{10}S$. Вычислено: M 174,25.

Найдено %: S 18,24; 18,31.
 $C_{11}H_{10}S$. Вычислено %: S 18,40.

α -фенил- β' -метилтиофен с изатинсерной кислотой дает характерную индофениновую реакцию (красно-фиолетовое окрашивание).

Химический факультет
 Ленинградского государственного университета

Поступило
 5 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Baumann u. E. Fromm, Ber., 22, 2593 (1889); 28, 890 (1895); E. Baumann u. E. Klett, Ber., 24, 3507 (1891); K. Meyer u. W. Hoepfner, Helv., 16, 1061 (1931). ² М. Г. Воронков, Диссертация, Л., 1947; А. С. Броун и М. Г. Воронков, ЖОХ, 17, 1162 (1947); Научн. бюлл. ЛГУ, № 18, 11, 14 (1947).