



При проведении окиси этилена над окисью алюминия при 200° в отсутствие сероводорода имела место не только изомеризация окиси этилена в ацетальдегид (III), но и димеризация ее с образованием диоксана (V), а также и диспропорционирование.

Экспериментальная часть

Чистая окись этилена пропускалась в токе сероводорода через трубку, наполненную окисью алюминия при 200°. Скорость введения окиси этилена 10 г в час; скорость введения сероводорода 18—20 л в час. Продукты реакции собирались в приемник, охлаждавшийся снегом и соединенный с ловушкой, помещенной в охлаждающую смесь.

В каждый опыт бралось 25—30 г окиси этилена. По окончании введения окиси этилена в течение часа через систему пропускался ток азота при одновременном повышении температуры на 25—30°.

Катализат содержал водный слой и окрашенный маслянистый слой. Водный раствор подвергался перегонке (до 98°), и полученный дистиллат, после насыщения и высушивания его хлористым кальцием, присоединялся к маслянистому слою, также высушенному хлористым кальцием. Смесь продуктов реакции подвергалась затем перегонке на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок (до 150°); кристаллический дитиан выделялся вымораживанием вышекипящего остатка.

I. Взаимодействие окиси этилена с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 200°. Из 160 г окиси этилена получено 123 г (77%) катализата, содержащего 64 г водного раствора и 50 г маслянистой жидкости.

По вышеуказанной методике из катализата были выделены следующие продукты реакции.

1. Ацетальдегид (4,8 г): т. кип. 19,0—20,5° (745 мм); положительная реакция с фуксинсернистой кислотой; образование серебряного зеркала; образование альдегидаммиака.

2. Ацетальдегид-этиленацеталь (11,8 г): т. кип. 83—84° (745 мм), $n_D^{20}=1,4034$, $d_4^{20}=0,9769$.

$MR_D=22,03$. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено: $MR_D=21,52$.

При гидролизе 5 г ацеталля разбавленной фосфорной кислотой было отогнано 1,4 г ацетальдегида (т. кип. 21—22°), идентифицированного по реакции с фуксинсернистой кислотой, образованию серебряного зеркала и альдегидаммиака.

Литературные данные для этиленацеталля: Н. Clarke (3): т. кип. 83—84° (755 мм), $d_4^{20}=0,9811$; Н. Hill и L. Pidgeon (4): т. кип. 81—82° (760 мм), $n_D=1,4035$; J. Nieuwland с сотр. (5): т. кип. 82,3°, $n_D^{24}=1,3945$, $d_4^{24}=0,9770$.

3. Диоксан (10,6 г): т. кип. 99,7—100,2° (750 мм), $n_D^{20}=1,4245$, $d_4^{20}=1,0252$.

$MR_D = 21,95$. $C_4H_8O_2$. Вычислено: $MR_D = 21,52$.

Литературные данные для диоксана: А. Е. Фаворский (6): т. кип. 100—101°; К. Hess и Н. Frahm (7): т. кип. 101,32°, $n_D^{20} = 1,42241$, $d_4^{20} = 1,03375$, т. пл. 11,8°.

4. Тиоксан (8,2 г): т. кип. 144,5—145,5° (745 мм), $n_D^{20} = 1,5070$, $d_4^{20} = 1,1143$.

$MR_D = 27,80$. C_4H_8OS . Вычислено: $MR_D = 28,08$.

Т. пл. соединения с $HgCl_2$ 167°.

Литературные данные для тиоксана: Н. Clarke (8): т. кип. 146—147° (755 мм), $d_4^{20} = 1,1177$, т. пл. соединения с H_2Cl_2 171°; Н. Herworth (8): т. кип. 148°, $d_4^{20} = 1,11743$; Е. Fromm и В. Ungar (9): т. кип. 147—148°; J. Johnson (10): $n_D^{20} = 1,5081$.

5. Дитиан (7,6 г): т. пл. (после перекристаллизации из спирта) 109°.

Литературные данные для дитиана: W. Mansfeld (11): т. кип. 199—200°, т. пл. 111—112°; W. Meyer (12): т. кип. 200°, т. пл. 108°.

II. Поведение окиси этилена в присутствии окиси алюминия при 200°. Из 152 г окиси этилена было получено 93,2 г катализата (61,3%). После насыщения поташом, отделения водного слоя и высушивания продукт реакции разгонялся на колонке и после двухкратной фракционировки были выделены следующие фракции:

Фракция	Т. кип., °С (762 мм)	Количество, г	Фракция	Т. кип., °С (762 мм)	Количество, г
I	20,5—21	10,3	IV	76—78	2,8
II	21—72	1,6	V	78—99,6	1,8
III	72—76	3	VI	99,6—100,2	10,4

Фракция I представляла собой ацетальдегид (т. кип. 20,5—21°, 762 мм); положительная реакция с фуксинсернистой кислотой; образование серебряного зеркала; образование альдегидаммиака.

Во фракции IV (т. кип. 76—78°) обнаружен этиловый спирт (по образованию иодоформа и уксусноэтилового эфира), являющийся, по видимому, продуктом частичного диспропорционирования ацетальдегида на этиловый спирт и уксусную кислоту.

Фракция VI представляла собой диоксан, который после новой перегонки обладал константами: т. кип. 99,6° (742,5 мм), $n_D^{20} = 1,4215$, $d_4^{20} = 1,0324$.

$MR_D = 21,66$. $C_4H_8O_2$. Вычислено: $MR_D = 21,52$.

Выводы. 1. Впервые изучено взаимодействие окиси этилена и сероводорода над окисью алюминия при 200° и показано, что основными продуктами этой реакции являются пяти- и шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами — ацетальдегидэтиленацеталь, диоксан, тиоксан и дитиан, а также ацетальдегид.

2. Установлено, что при контакте окиси этилена с окисью алюминия при 200° получается не только ацетальдегид, но и диоксан, а также имеет место диспропорционирование ацетальдегида.

Лаборатория органической химии им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Чичибабин и А. Бестужев, *C. R.*, **200**, 242 (1935). ² C. Nenit-zescu и N. Scarlatescu, *Ber.*, **68**, 587 (1935). ³ H. Clarke, *J. Chem. Soc.* **101**, 1804 (1912). ⁴ H. Hill and L. Pidgeon, *J. Am. Soc.*, **50**, 2718 (1928). ⁵ J. Nieuwland, R. Vogt and W. Тооhey, *ibid.*, **52**, 1018 (1930). ⁶ А. Е. Фа-ворский, *ЖРФХО*, **38**, 741 (1906). ⁷ K. Hess и H. Frahm, *Ber.*, **71**, 2627 (1938). ⁸ H. Herworth, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1252 (1921). ⁹ E. Fromm и B. Ungar, *Ber.*, **56**, 2286 (1923). ¹⁰ J. D. A. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1530 (1933). ¹¹ W. Mansfield, *Ber.*, **19**, 696 (1886). ¹² W. Meyer, *ibid.*, **19**, 3262 (1886).