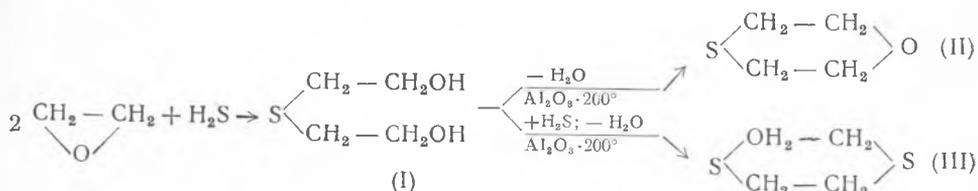


Ю. К. ЮРЬЕВ и К. Ю. НОВИЦКИЙ

СОВМЕСТНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ  
ТИОДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И 1,4-ТИОКСАНА С СЕРОВОДОРОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 6 VI 1949)

В предыдущем сообщении (1) нами было показано, что при взаимодействии окиси этилена с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 200° наряду с другими продуктами реакции получают 1,4-тиоксан и 1,4-дитиан. Образование этих гетероциклических соединений могло иметь место только в том случае, если окись этилена и сероводород в условиях опыта образуют тиодиэтиленгликоль (I), который далее претерпевает дегидратацию с образованием тиоксана (II) или совместную дегидратацию с сероводородом с образованием дитиана (III):



Можно допустить также, что образование дитиана могло происходить по обычной схеме превращения кислородсодержащих гетероциклических соединений в циклы с иными гетероатомами, т. е. путем замены атома кислорода в тиоксане на серу.

Было изучено поведение тиодиэтиленгликоля и тиоксана при действии на них сероводорода в присутствии окиси алюминия в температурном интервале 200—400°. Приведенная выше схема реакции нашла экспериментальное подтверждение в настоящей работе, где было установлено, что как из тиодиэтиленгликоля, так и из тиоксана в результате их совместной каталитической дегидратации с сероводородом получается дитиан.

Как известно из работ одного из нас (2), оптимальной температурой для превращения кислородсодержащих гетероциклов с одним гетероатомом (фуранидин и его гомологи) в серусодержащие гетероциклы является 350—400°. Оптимальная температура превращения для тиоксана, содержащего 2 гетероатома, лежит при 250° и для тиодиэтиленгликоля при 225—275°. При температуре ниже оптимальной имеет место неполное превращение тиоксана, значительные количества которого возвращаются из реакции в неизменном виде. Повышение температуры приводит к образованию заметных количеств

продуктов осмоления и снижению выхода дитиана. Благодаря невысокой оптимальной температуре количество образующихся продуктов разложения невелико, и выход дитиана достигает 67% от теоретического.

Совместная каталитическая дегидратация тиодиэтиленгликоля и сероводорода имеет место уже при 200°, т. е. ниже температуры кипения тиодиэтиленгликоля; повышение температуры до 300° и выше способствует образованию продуктов осмоления и снижает выход дитиана.

### Экспериментальная часть\*

Тиодиэтиленгликоль, очищенный тщательной фракционированной перегонкой в вакууме, обладал следующими константами: т. кип. 136—137° (3 мм);  $d_4^{20} = 1,1815$ ;  $n_D^{20} = 1,5211$ .  $MR_D = 31,49$  ( $C_4H_{10}O_2S$ ). Вычислено:  $MR_D = 31,64$ .

8,640 мг вещества: 12,315 мг  $CO_2$ ; 6,480 мг  $H_2O$ ; 6,625 мг  $SO_4$   
5,182 мг вещества: 7,425 мг  $CO_2$ ; 3,895 мг  $H_2O$ ; 3,925 мг  $SO_4$   
Найдено %: С 38,90, 39,10; Н 8,39, 8,41; S 25,60, 25,28  
 $C_4H_{10}O_2S$ . Вычислено %: С 39,32; Н 8,25; S 26,24

Литературные данные для тиодиэтиленгликоля. Л. З. Соборовский и Г. Ю. Эпштейн (3): т. кип. 130° (2 мм);  $d_4^{20} = 1,1821$ ;  $n_D^{20} = 1,52031$ . Клайтон и Райд (4): т. кип. 147,5° (6 мм), 153° (8 мм), 165° (20 мм);  $d_4^{20} = 1,1973$ ;  $n_D^{20} = 1,5146$ .

Данные анализа указывали на то, что в полученном препарате тиодиэтиленгликоля примеси дитиана (4) не содержалось.

Тиоксан, полученный нагреванием равных весовых количеств тиодиэтиленгликоля и бисульфата калия (5) (выход 52% от теоретического), обладал следующими константами; т. кип. 145,5—146,5° (740 мм);  $d_4^{20} = 1,1176$ ;  $n_D^{20} = 1,5072$ .  $MR_D = 27,75$  ( $C_4H_8OS$ ). Вычислено:  $MR_D = 28,08$ .

4,643 мг вещества: 7,850 мг  $CO_2$ ; 3,250 мг  $H_2O$ ; 4,258 мг  $SO_4$   
Найдено %: С 46,14; Н 7,83; S 30,61  
 $C_4H_8OS$ . Вычислено %: С 46,12; Н 7,74; S 30,77

Литературные данные для тиоксана. Кларк (6): т. кип. 146—147° (755 мм);  $d_4^{20} = 1,1177$ . Хепворт (7): т. кип. 148°;  $d_4^{20} = 1,11743$ . Джонсон (8):  $n_D^{20} = 1,5081$ .

### 1. Взаимодействие тиодиэтиленгликоля с сероводородом в присутствии окиси алюминия

7—10 г тиодиэтиленгликоля проводились через трубку, наполненную окисью алюминия, в течение 60—80 мин. в быстром токе сероводорода. По окончании введения всего количества тиодиэтиленгликоля через систему в течение 30 мин. пропускаться ток сероводорода при одновременном повышении температуры на 25—30°. Кристаллы дитиана извлекались и отжимались между листами фильтровальной бумаги; остальная часть катализатора извлекалась эфиром и соединенные эфиры вытяжки высушивались хлористым кальцием. После отгонки эфира из колбы Фаворского остаток полностью закристаллизовывался. Дитиан, полученный таким путем, перекристаллизовывался из эфира.

Полученные результаты сведены в табл. 1.

\* В работе принимал участие Э. Г. Лавут.

Таблица 1

Взаимодействие триодиэтиленгликоля с сероводородом  
в присутствии окиси алюминия

№ опыта	Т-ра опыта в °С	Введено триодиэтиленгликоля в г	Продолжительность опыта в мин.	Выход дитиана		Т. пл. дитиана в °С
				в г	в % от теор.	
1	200	10,25	80	5,3	52,6	110
2	225	7,3	55	4,4	61,6	109,5—110
3	250	7,5	60	4,2	57,6	109
4	275	7,5	65	4,1	55,6	109,5
5	325	9,2	80	2,9	32,0	109

Дитиан, перекристаллизованный из эфира, был затем возогнан. После возгонки дитиан плавился при 110,5°. Проба смешанного плавления депрессии не показала.

4,452 мг вещества: 6,545 мг CO<sub>2</sub>; 2,605 мг H<sub>2</sub>O; 6,960 мг SO<sub>4</sub>

Найдено %: С 40,12; Н 6,54; S 53,40

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено %: С 39,96; Н 6,70; S 53,32

Литературные данные для дитиана. Мейер (9): т. кип. 200°; т. пл. 108°. Мансфельд (10): т. кип. 199—200°; т. пл. 111—112°.

## 2. Взаимодействие 1,4-тиоксана с сероводородом в присутствии окиси алюминия

Методика работы одинакова с описанной выше. Из катализата, полученного в опыте № 6 (200°), было выделено довольно значительное количество неизмененного тиоксана. После отгонки эфира от высушенной эфирной вытяжки катализата и перегонки остатка было выделено 4,3 г тиоксана: т. кип. 147—150° (758 мм);  $d_4^{20} = 1,1180$ ;  $n_d^{20} = 1,5133$ .

Остаток в перегонной колбе при охлаждении до комнатной температуры нацело закристаллизовался; этот остаток представлял собой дитиан. В опыте № 7 (225°) из катализата было выделено 1,2 г неизмененного тиоксана.

Во всех последующих опытах после отгонки эфира от высушенной эфирной вытяжки катализата остаток в колбе полностью закристаллизовывался, и полученный таким путем дитиан подвергался далее перекристаллизации из эфира.

Результаты, полученные в этой серии опытов, сведены в табл. 2.

Таблица 2

Взаимодействие тиоксана с сероводородом в присутствии окиси алюминия\*

№ опыта	Т-ра опыта в °С	Введено тиоксана в г	Продолжительность опыта в мин.	Выделено неизмененного тиоксана в г	Выход дитиана		Т. пл. дитиана в °С
					в г	в % от теор.	
6	200	10,0	70	4,3	2,6	22,5	109
7	225	10,0	80	1,2	5,6	48,5	109,5
8	250	10,0	80	—	7,6	66,8	110
9	275	10,0	80	—	5,4	47,0	109
10	325	10,0	70	—	2,9	25,1	108—109
11	400	10,0	70	—	0,9	7,8	108—109

\* После опытов 10 и 11 катализатор покрывался черным углистым налетом. В опытах 6, 7, 8 и 9 осмосление происходило в значительно меньшей степени.

После перекристаллизации из эфира и возгонки дитиан плавился при 110°. Смешанная проба плавления депрессии не обнаружила.

5,290 мг вещества: 7,788 мг CO<sub>2</sub>; 3,253 мг H<sub>2</sub>O; 8,410 мг SO<sub>4</sub>

Найдено %: С 40,18; Н 6,87; S 53,06

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено %: С 39,96; Н 6,70; S 54,32

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

Поступило  
I VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новяцкий, ДАН, **63**, № 3 (1948). <sup>2</sup> Ю. К. Юрьев, Уч. зап. МГУ, **79**, 88 (1945); ЖОХ, **6**, 1669 (1936). <sup>3</sup> Л. З. Соборовский и Г. Ю. Эпштейн, Химия и технология боевых химических веществ, 1938, стр. 356. <sup>4</sup> W. Clayton and E. Reid, Journ. Am. Chem Soc., **64**, 908 (1942). <sup>5</sup> E. Fromm и B. Ungar, Ber., **56**, 2286 (1923). <sup>6</sup> H. Clarke, Journ. Chem. Soc., **101**, 1804 (1912). <sup>7</sup> H. Herworth, *ibid.*, **119**, 1255 (1921). <sup>8</sup> J. Johnson, *ibid.*, 1530 (1933). <sup>9</sup> W. Meyer, Ber., **19**, 3262 (1886). <sup>10</sup> W. Mansfeld, *ibid.*, **19**, 696 (1886).