

Ю. К. ЮРЬЕВ, К. Ю. НОВИЦКИЙ и Э. В. КУХАРСКАЯ

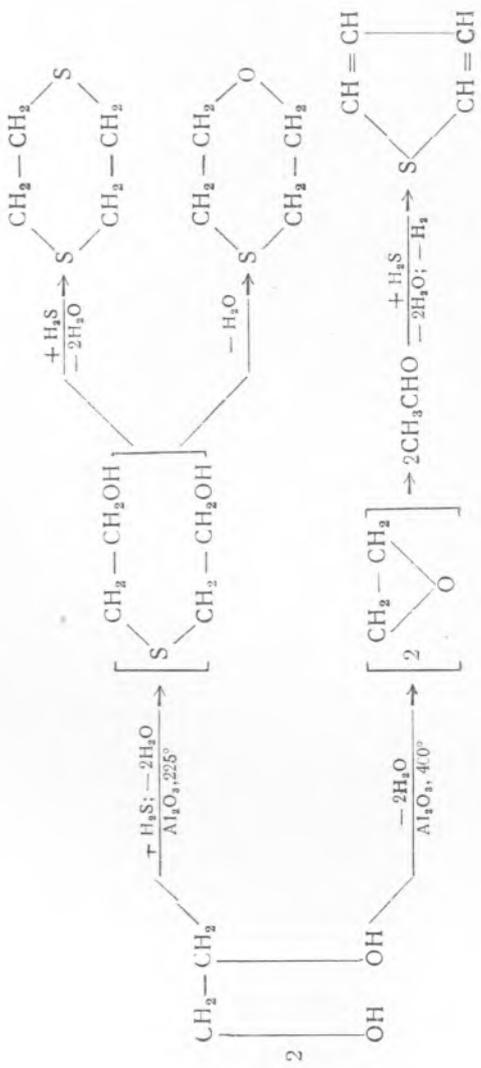
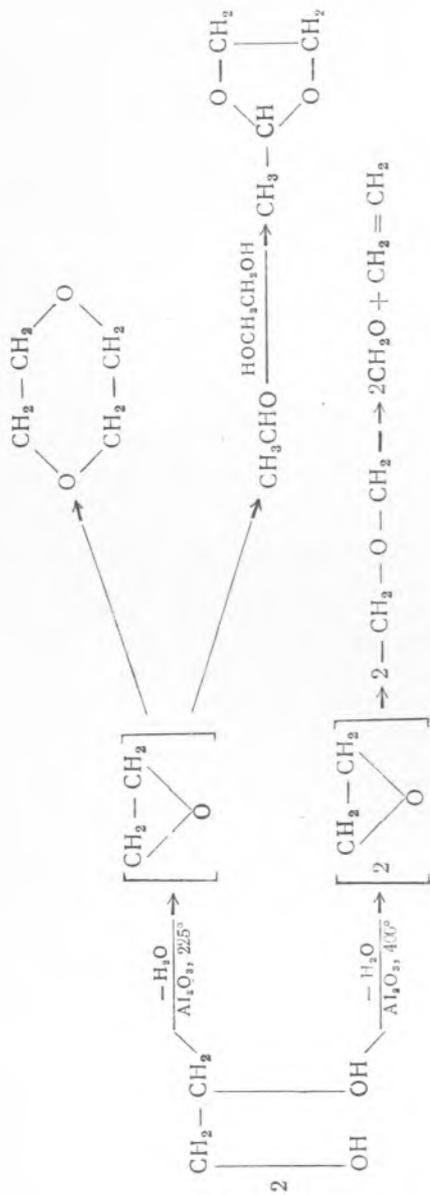
## СОВМЕСТНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СЕРОВОДОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 VII 1949)

В 1907 г. А. Е. Фаворский впервые показал, что дегидратация этиленгликоля в присутствии кислых реагентов приводит к образованию 1,4-диоксана<sup>(1)</sup>. При контактной дегидратации этиленгликоля над глиноземом получался ацетальдегид и продукты его уплотнения<sup>(2)</sup>; образование ацетальдегида объяснялось изомеризацией окиси этилена — продукта дегидратации этиленгликоля.

Ранее нами было показано<sup>(3)</sup>, что окись этилена при совместной каталитической дегидратации с сероводородом при 200° наряду с другими продуктами реакции дает 1,4-тиоксан и 1,4-дитиан. В настоящей работе было установлено, что взаимодействие этиленгликоля с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 225° приводит к образованию ацетальдегида, ацетала этиленгликоля, диоксана, а также небольших количеств тиоксана и дитиана, т. е. тех же продуктов реакции, которые получаются из окиси этилена в аналогичных условиях. Этим была установлена глубокая аналогия в поведении этиленгликоля и окиси этилена при совместной каталитической дегидратации их с сероводородом. Образование тиоксана и дитиана из этиленгликоля косвенно подтверждает возможность образования окиси этилена в качестве промежуточного вещества при контактной дегидратации этиленгликоля, приводящей к получению ацетальдегида. Таким образом, при проведении совместной каталитической дегидратации окиси этилена, а также этиленгликоля с сероводородом необходимо было считаться с поведением ацетальдегида в условиях данной реакции. Из работ же А. Е. Чичибабина было известно, что ацетальдегид при взаимодействии его с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 400° дает начало тиофену; в отсутствие сероводорода имеет место частичное превращение ацетальдегида в фуран и его гомологи<sup>(4)</sup>. Образование фурана из ацетальдегида позволило одному из нас рассматривать получение тиофена из ацетальдегида как реакцию, протекающую через стадию образования фурана с последующей заменой в нем атома кислорода на серу<sup>(5)</sup>.

В настоящей работе было установлено, что при взаимодействии этиленгликоля с сероводородом в присутствии окиси алюминия при 400° в качестве основного продукта реакции образуется тиофен, причем реакция сопровождается выделением этилена. Результаты совместной каталитической дегидратации этиленгликоля и сероводорода можно представить следующей схемой:



В настоящей работе установлено также, что в присутствии алюмосиликата дегидратация этиленгликоля не имеет места, в то время как диэтиленгликоль гладко дает диоксан.

### Экспериментальная часть

1. Взаимодействие этиленгликоля с сероводородом. 225°. Этиленгликоль проводился над окисью алюминия со скоростью 10 капель в минуту (около 10 г в час) в быстром токе сероводорода. Из 293,5 г этиленгликоля было получено 276,5 г катализата (94% от веса этиленгликоля). Нижний масляный слой (25 г) был отделен от водного, высушен безводным сульфатом натрия и подвергнут фракционированной перегонке из колбы Фаворского, причем фракции, отогнавшиеся до 105°, были присоединены впоследствии к соответствующим по температуре кипения фракциям, выделенным из водного слоя.

При перегонке вышекипящего остатка были выделены: 2,4 г 1,4-тиоксана, обладавшего следующими константами: т. кип. 145—146° (751 мм),  $n_D^{20} = 1,5023$ ,  $d_4^{20} = 1,1190$  (литературные данные для 1,4-тиоксана: Кларк (6) т. кип. 146—147° (755 мм),  $d_4^{20} = 1,1171$ ; Джонсон (7)  $n_D^{20} = 1,5081$ ), и 0,6 г 1,4-дитиана (т. пл. 109°), полученного при охлаждении твердой углекислотой со спиртом фракции с т. кип. 170—190° (743 мм) в количестве 3 г (литературные данные для 1,4-дитиана: Майер (8) т. пл. 108°; Мансфельд (9) т. пл. 111—112°).

При фракционировке водного слоя катализата (из колбы Фаворского с высоким дефлегматором) был выделен ацетальдегид (11,0 г): т. кип. 19—20° (746 мм), т. пл. *p*-нитрофенилгидразона 128° (литературные данные для *p*-нитрофенилгидразона ацетальдегида: Джонсон (10) т. пл. 128°).

Фракции, перегонявшиеся до 85°, высушивались безводным сульфатом натрия; из фракции 85—100° (вода + диоксан) насыщением ее хлористым кальцием выделялся диоксан. К этим фракциям присоединялись соответствующие им погоны, выделенные из масляного слоя катализата, после чего производилась фракционированная перегонка.

В результате трехкратной фракционировки были выделены следующие продукты реакции:

Ацетальдегидэтиленацеталь 6,1 г: т. кип. 82,5—83,5° (758,5 мм),  $n_D^{20} = 1,3960$ ,  $d_4^{20} = 0,9882$ ;  $MR_D = 21,42$ ; для  $C_4H_8O_2$  вычислено  $MR_D = 21,52$  (литературные данные для ацетальдегидэтиленацетала: Кларк (6) т. кип. 83—84° (755 мм),  $d_4^{20} = 0,9811$ ; Ньюланд с сотр. (11) т. кип. 82,3°,  $n_D^{24} = 1,3945$ ,  $d_4^{24} = 0,9770$ ).

Диоксан 13,0 г: т. кип. 100—101° (755 мм),  $n_D^{20} = 1,4230$ ,  $d_4^{20} = 1,0308$ ;  $MR_D = 21,76$ , для  $C_4H_8O_2$  вычислено  $MR_D = 21,52$  (литературные данные для диоксана: А. Ё. Фаворский (1) т. кип. 100—101°; Гесс и Фрам (12) т. кип. 101,32°,  $n_D^{20} = 1,4241$ ,  $d_4^{20} = 1,03375$ ).

Из остатка от перегонки водного слоя катализата было выделено 105 г неизмененного этиленгликоля: т. кип. 194—198° (746 мм),  $d_4^{20} = 1,1128$ .

400°. Из 230 г введенного в реакцию этиленгликоля было получено 167 г катализата (72,6% от веса этиленгликоля). Масляный слой катализата (28,5 г) перегонялся с водяным паром, причем в перегонной колбе осталось значительное количество смолы. Полученный дистиллат насыщался поваренной солью и экстрагировался эфиром. После высушивания эфирной вытяжки хлористым кальцием и отгонки эфира остаток перегонялся из колбы Фаворского с высоким

дефлегматором; было выделено 4,2 г вещества, обладавшего следующими константами: т. кип. 84—85° (755 мм),  $n_D^{20} = 1,5236$ ,  $d_4^{20} = 1,0601$

Полученное вещество давало положительную индофениновую реакцию и представляло собой тиофен (литературные данные для тиофена: Ю. К. Юрьев (13) т. кип. 84° (760 мм),  $n_D^{20} = 1,5246$ ,  $d_4^{20} = 1,0617$ ).

Перегонкой вышекипящего остатка не удалось выделить фракций с устойчивыми температурами кипения. Дистиллат (9 г), собранный в интервале 90—180°, представлял собой окрашенную жидкость с неприятным запахом сернистых соединений.

В водном слое катализата других продуктов реакции не содержалось.

Для выяснения состава газов, образующихся из этиленгликоля 20 г его были проведены над окисью алюминия при 400° в токе азота. Выделившиеся газы проводились через промывалки с бромом; после обработки продукта бромирования щелочью и промывания водой выделившееся тяжелое масло было отделено и высушено хлористым кальцием. При перегонке оно все перешло при 131—132° (758 мм), имело  $n_D^{20} = 1,5332$ ,  $d_4^{20} = 2,1810$  и представляло собой бромистый этилен.

2. Дегидратация диэтиленгликоля над алюмосиликатом. 20 г диэтиленгликоля и 4 г алюмосиликата нагревались при 200°. Полученный дистиллат высушивался хлористым кальцием и перегонялся из колбы Фаворского, причем было получено 14,7 г диоксана (выход 88,5% от теоретического), обладавшего следующими константами: т. кип. 100—101° (761 мм),  $n_D^{20} = 1,4235$ ,  $d_4^{20} = 1,0283$ .

Этиленгликоль в тех же условиях не претерпевал дегидратации и при повышении температуры до 260° отгонялся в неизменном виде.

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

Поступило  
12 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Фаворский, ЖРХО, 38, 741 (1906). <sup>2</sup> А. Е. Фаворский, ЖРХО, 38, 92 (1906). <sup>3</sup> Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий, ДАН, 63, 2<sup>5</sup> (1948). <sup>4</sup> А. Е. Чичибабин, ЖРХО, 54, 611 (1922—1923). <sup>5</sup> Ю. К. Юрьев, Уч. зап. МГУ, 79, 18 (1945). <sup>6</sup> Н. Clarke, Journ. Chem. Soc., 101, 1804 (1912). <sup>7</sup> J. D. Johnson, *ibid.*, 1530 (1933). <sup>8</sup> W. Meyer, Ber., 19, 3262 (1886). <sup>9</sup> W. Mansfeld, *ibid.*, 19, 696 (1886). <sup>10</sup> В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан и Р. А. Рид, Органические реактивы для качественного анализа, 1948, стр. 124. <sup>11</sup> J. Niewland, R. Vogt and W. Toohy, Journ. Am. Soc., 52, 1018 (1930). <sup>12</sup> K. Hess и H. Frahm, Ber., 71, 2627 (1938). <sup>13</sup> Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 6, 972 (1936).