

Ю. К. ЮРЬЕВ, Г. Я. КОНДРАТЬЕВА и С. Н. ПЕТРОВ

## ПОЛУЧЕНИЕ 2,4-ДИМЕТИЛФУРАНА ПИРОЛИЗОМ СУЛЬТОНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 23 III 1950)

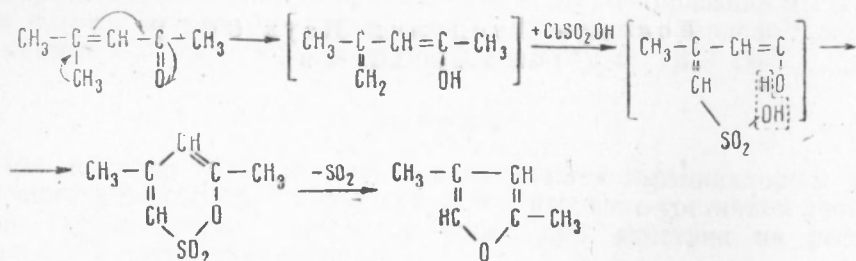
В литературе не описан общий метод синтеза диалкилфуранов; эти соединения трудно доступны и синтез каждого из них осуществляется своим рядом реакций. Так, 2,4-диметилфуран получается декарбоксилированием 2,4-диметилфуран-5-карбоновой кислоты <sup>(1)</sup>, в свою очередь получаемой бромированием изо-дегидрацетовой кислоты, образующейся при конденсации ацетоуксусного эфира в крепкой серной кислоте.

На возможность образования 2,4-диметилфурана при пиролизе  $\delta$ -сультон — циклического сульфозэфира окиси мезитила — указывается в работе Мореля и Феркада <sup>(2)</sup>. Однако в статье этих авторов никаких экспериментальных данных не приводится — имеется лишь замечание, что пиролиз сультон проводился в условиях, при которых Трейбс получил ментофуран из продукта взаимодействия энольной формы пулегона или изопулегона с концентрированной серной кислотой в присутствии уксусного ангидрида <sup>(3)</sup>, т. е. при нагревании сультон в присутствии окиси цинка.

В настоящей работе пиролиз сультон, получающегося взаимодействием окиси мезитила с хлорсульфоновой кислотой в уксусном ангидриде, проводился как в присутствии окиси цинка, так и в отсутствие ее и во всех случаях приводил к одним и тем же результатам: получалось небольшое количество смолистого дестиллата, не содержащего 2,4-диметилфурана.

К такому же отрицательному выводу о возможности получения 2,4-диметилфурана при пиролизе сультон в смеси с окисью цинка пришли Истмен и Галлеп <sup>(4)</sup> после ряда опытов (при атмосферном давлении, уменьшенном давлении, в атмосфере азота), не давших положительного результата.

В настоящей работе при детальном изучении термического разложения циклического сульфозэфира окиси мезитила — сультон — в различных условиях с целью получения 2,4-диметилфурана нами установлено, что при определенном составе реакционной смеси отщепление двуокиси серы от сультон происходит таким образом, что углеродный скелет молекулы сохраняется неизменным и замыкание нового цикла атомом кислорода приводит к 2,4-диметилфурану. Максимальный выход 2,4-диметилфурана, который достигается при пиролизе сультон в присутствии смеси из окиси кальция, окиси меди, дифениламина и железных опилок, составляет 75% от теоретического:



При другом составе реакционной смеси дистиллат, получаемый при пиролизе, состоит главным образом из ацетона и содержит также значительное количество продуктов осмоления.

Таким образом, в настоящей работе на примере получения 2,4-диметилфурана показано, что термическое разложение сультонов (получаемых из  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов и альдегидов) в присутствии смеси оснований может служить удобным общим методом получения алкилированных фуранов.

### Экспериментальная часть

Циклический сульфозэфир окиси мезитила получался взаимодействием окиси мезитила с хлорсульфоновой кислотой в присутствии уксусного ангидрида (4). После перекристаллизации из метанола сультон представлял собой бесцветные призмы: т. пл. 66°

5,615 мг вещества: 9,282 мг  $\text{CO}_2$ ; 2,455 мг  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3,390 мг  $\text{SO}_4$   
 4,832 мг вещества: 7,990 мг  $\text{CO}_2$ ; 2,162 мг  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2,900 мг  $\text{SO}_4$   
 Найдено %: C 45,11, 45,13; H 4,89, 5,00; S 20,15, 20,03  
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено %: C 44,99 H 5,03; S 20,01

Литературные данные для сультона (4): т. пл. 65—67°; (5): т. пл. 66°.

Из 57 г окиси мезитила было получено 43 г сультона (выход 45% от теоретического).

2,4-диметилфуран. Тщательно перемешанная смесь 5 г сультона, 20 г окиси кальция, 20 г окиси меди, 10 г железных опилок и 25 г дифениламина нагревалась в перегонной колбе с высокоприпаянным отводом. Полученный дистиллат промывался 2N раствором соды, 40% раствором бисульфита натрия, водой, высушивался затем безводным сульфатом магния и перегонялся из колбы с дефлегматором. Основная масса перегонялась при 90—95°; незначительный остаток в колбе по охлаждении кристаллизовывался (дифениламин). После повторной перегонки над металлическим натрием из колбы с высоким узким дефлегматором было получено 2,3 г 2,4-диметилфурана (выход 76% от теоретического).

После перегонки на колонке в 25 теоретических тарелок (перегонялось 50 г препарата) 2,4-диметилфуран обладал следующими константами: т. кип. 94° (760 мм);  $n_D^{20} = 1,4371$ ;  $d_4^{20} = 0,8993$ .  $MR_D = 28,01$ .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ . Вычислено  $MR_D$  28,42.

5,150 мг вещества: 14,160 мг  $\text{CO}_2$ ; 3,830 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
 4,300 мг вещества: 11,800 мг  $\text{CO}_2$ ; 3,205 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
 Найдено %: C 75,03, 74,90; H 8,34, 8,15  
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ . Вычислено %: C 74,97; H 8,39

Литературные данные для 2,4-диметилфурана (1): т. кип. 93° (720 мм); (6): т. кип. 93°.

$\Delta^4$ -3,5 - диметил-3,6 - эндоксотетрагидрофталевый ангидрид, полученный взаимодействием 2,4-диметилфурана с малеиновым ангидридом, после перекристаллизации из эфира плавился при 75°.

3,800 мг вещества: 8,540 мг  $\text{CO}_2$ ; 1,855 мг  $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: С 61,33; Н 5,46

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Вычислено %: С 61,85; Н 5,19

При нагревании до 160° аддукт разлагается, регенерируя 2,4-диметилфуран. Константы 2,4-диметилфурана, полученного таким путем, вполне совпадали с константами препарата, полученного пиролизом сультона.

Разложение сультона с образованием ацетона. При пиролизе сультона в смеси с окисью кальция и безводным карбонатом натрия, с твердым едким натром, а также при нагревании сультона с 40% раствором едкого натра получались дистиллаты, главной составной частью которых являлся ацетон (выход 40—55% от теоретического); фракция, которая по температуре кипения отвечала бы 2,4-диметилфурану, отсутствовала вовсе; остаток — смола.

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

Поступило  
9 III 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. Reichstein, H. Zschokke u. A. Goerg, *Helv. chim. Acta*, **14**, 277 (1931),  
<sup>2</sup> T. Morel et P. Verkade, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **67**, 539 (1948). <sup>3</sup> W. Treibs,  
*Ber.*, **70**, 85 (1937). <sup>4</sup> R. Eastman and D. Gallup, *Journ. Am. Soc.*, **70**, 864 (1949).  
<sup>5</sup> Th. Morel et P. Verkade, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **68**, 619 (1949). <sup>6</sup> G. Gilman  
u. R. Burthner, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **51**, 672 (1932).