

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

ПОЛУЧЕНИЕ 2,4-ДИМЕТИЛФУРАНА ПИРОЛИЗОМ СУЛЬТОНА

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

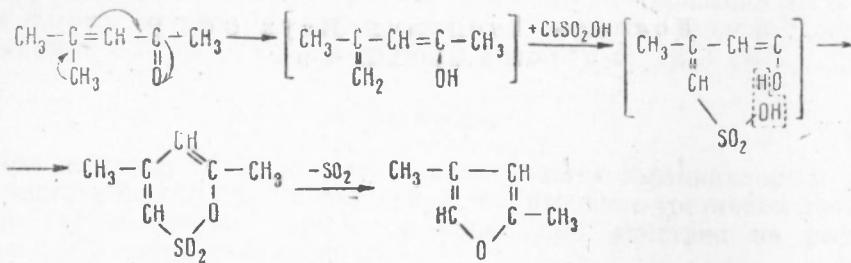
В литературе не описан общий метод синтеза диалкилфуранов; эти соединения трудно доступны и синтез каждого из них осуществляется своим рядом реакций. Так, 2,4-диметилфуран получается декарбоксилированием 2,4-диметилфуран-5-карбоновой кислоты ⁽¹⁾, в свою очередь получаемой бромированием изо-дегидрацетовой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

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

В настоящей работе пиролиз сультона, 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 сультона в смеси с окисью цинка пришли Истмен и Галлеп ⁽⁴⁾ после ряда опытов (при атмосферном давлении, уменьшенном давлении, в атмосфере азота), не давших положительного результата.

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



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

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

Экспериментальная часть

Циклический сульфоэфир 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 CO_2 ; 2,455 мг H_2O ; 3,390 мг SO_4
 4,832 мг вещества: 7,990 мг CO_2 ; 2,162 мг H_2O ; 2,900 мг SO_4
 Найдено %: С 45,11, 45,13; Н 4,89, 5,00; S 20,15, 20,03
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$. Вычислено %: С 44,99 Н 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 дестиллат промывался 2N раствором соды, 40% раствором бисульфита натрия, водой, высушивался затем безводным сульфатом магния и перегонялся из колбы с дефлэгматором. Основная масса перегонялась при 90—95°; незначительный остаток в колбе по охлаждении закристаллизовывался (дифениламин). После повторной перегонки над металлическим натрием из колбы с высоким узким дефлэгматором 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); $n_D^{20} = 1,4371$; $d_4^{20} = 0,8993$. $MR_D = 28,01$. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено $MR_D = 28,42$.

5,150 мг вещества: 14,160 мг CO_2 ; 3,830 мг H_2O
 4,300 мг вещества: 11,800 мг CO_2 ; 3,205 мг H_2O
 Найдено %: С 75,03, 74,90; Н 8,34, 8,15
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$. Вычислено %: С 74,97; Н 8,39

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

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

3,800 мг вещества: 8,540 мг CO_2 ; 1,855 мг H_2O
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 дестиллаты, 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

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