

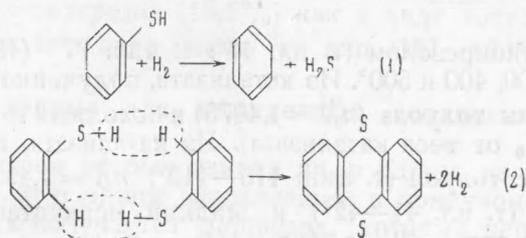
И. Н. ТИЦ-СКВОРЦОВА, А. И. ЛЕОНОВА и С. Я. ЛЕВИНА

**ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА (ДИТИОРЕЗОРЦИНА, ТИОКРЕЗОЛА,
ДИТОЛИЛДИСУЛЬФИДА И 2,6-ДИМЕТИЛТИАНТРЕНА)
НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 7 VII 1951)

Сернистые соединения ароматического ряда, результаты превращений которых над алюмосиликатным катализатором изложены в настоящем сообщении, являются ближайшими гомологами или дифункциональными производными ранее изученных нами ⁽¹⁾ более простых ароматических сернистых соединений — тиофенола, дифенилдисульфида, тиантрена.

Как показано в цитируемой выше работе, тиофенол при проведении его над катализатором при 200, 300 и 500° претерпевает изменения двоякого рода (схемы 1 и 2):



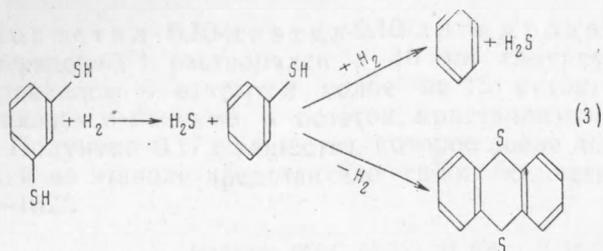
В результате гидрогенизации из тиофенола образуются бензол и сероводород; параллельно, хотя и в меньшей степени, протекает дегидрогенизация, приводящая к образованию сложной молекулы тиантрена.

Дитиорезорцин (т. пл. 26—26,5°), имеющий в молекуле две сульфгидрильные группы, был проведен над алюмосиликатным катализатором при 300°.

Из катализата были выделены: бензол (т. кип. 79—80° (754 мм); $n_D^{20} = 1,5000$; $d_4^{20} = 0,8770$) (23,8% от веса катализата), тиофенол (т. кип. 166—169° (754 мм); $n_D^{20} = 1,5870$; $d_4^{20} = 1,0716$) (11,9%) и тиантрен (т. пл. 155—156°) (25,3%).

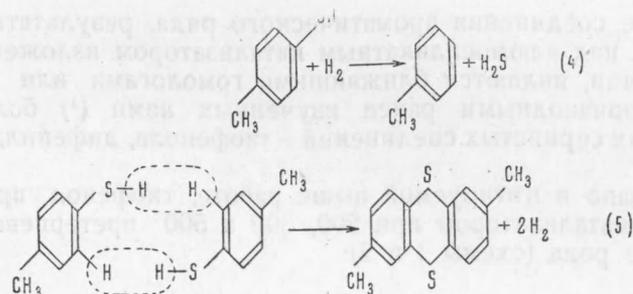
Литературные данные: бензол — т. кип. 80,1°; $n_D^{20} = 1,5012$; $d_4^{20} = 0,8790$ ⁽²⁾; тиофенол — т. кип. 169,5° ⁽³⁾; 168,3° ⁽⁴⁾; $n_D^{23,2} = 1,5861$; $d_4^{23,2} = 1,0739$ ⁽⁵⁾; тиантрен — т. пл. 157° ⁽⁶⁾; 154° ⁽⁷⁾; 158—159° ⁽⁸⁾.

Основываясь на этих данных, можно предположить, что дитиорезорцин претерпевает изменения по схеме (3):



В результате гидрогенизации дитиорезорцин превращается в тиофенол. Последний, по ранее приведенным схемам (1) и (2), частично гидрируется, переходя в бензол, в меньшей степени дегидрируется, давая тиантрен.

Исходя из возможности аналогии в превращениях тиофенола и его ближайшего гомолога тиокрезола, можно было ожидать при контактировании *n*-тиокрезола над алюмосиликатом образования толуола и 2,6-диметилтиантрена по схемам (4) и (5):



Опыты с *n*-тиокрезолом (т. пл. 41°; т. кип. 77° (13 мм)) были поставлены при 300, 400 и 500°. Из катализата, полученного при 300°, были выделены: следы толуола ($n_D^{20} = 1,4975$) и исходный *n*-тиокрезол (т. пл. 41—42°) (79,30% от веса катализата). Из катализата, полученного при 400°, выделены: толуол (т. кип. 110—113°; $n_D^{20} = 1,4938$) (6,4%), твердый тиокрезол (т. пл. 41—42°) и жидкий меркаптан (т. кип. 72—75° (17 мм); $n_D^{20} = 1,5770$; $d_4^{20} = 1,0387$); $MR_D = 39,6$.

Для C_7H_8S $MR_D = 38,6$.

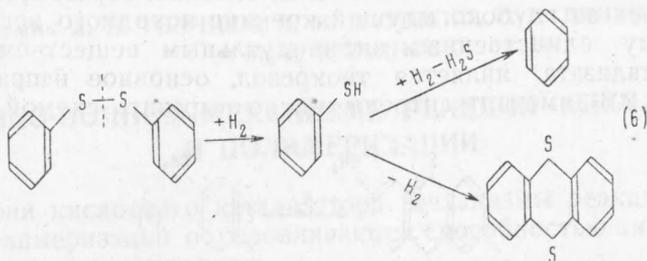
Найдено %: С 68,14, 68,14; Н 6,90; 7,02
 C_7H_8S . Вычислено %: С 67,67; Н 6,49

По характерному запаху, температуре кипения, молекулярной рефракции и данным элементарного анализа видно, что этот меркаптан является несколько загрязненным исходным тиокрезолом. Складывая его вес с весом твердого тиокрезола, получаем количество неизменившегося тиокрезола (35,40% от веса катализата). Опыт, поставленный при 500°, дал: толуол (т. кип. 109—111°; $n_D^{20} = 1,4980$) (34% от веса катализата) и тиокрезол в виде масла (т. кип. 66—69° (12 мм); $n_D^{20} = 1,5772$) (30%).

Литературные данные: толуол — т. кип. 110,8°; $n_D^{20} = 1,4969$ (2); *n*-тиокрезол — т. кип. 71,4° (10,6 мм); 195° (760 мм) (9); т. пл. 42—43° (10).

С повышением температуры увеличивается количество толуола, уменьшается количество тиокрезола. 2,6-диметилтиантрен не был обнаружен ни в одном катализате. Реакция идет только по схеме (4), из *n*-тиокрезола в результате деструктивной гидрогенизации образуется толуол, процесс же, изложенный в схеме (5), не имеет места.

Аналогичная картина получается при сравнении результатов контактирования над алюмосиликатом дифенилдисульфида и его ближайшего гомолога, дитолилдисульфида. Из ранее опубликованных данных (1) видно, что дитолилдисульфид при проведении его над алюмосиликатным катализатором при 400° испытывает превращения по схеме (6):

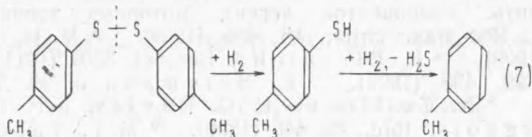


В результате гидрогенизации происходит распад дисульфида на две молекулы тиофенола, который затем изменяется по схеме (1) и (2).

Если бы *n,n*-дитолилдисульфид испытывал аналогичные превращения, то из него должны были бы образоваться *n*-тиокрезол, толуол и 2,6-диметилтиантрен. Опыты с дитолилдисульфидом (т. пл. 47°) были проведены при 300 и 400°. Из катализата, полученного при 300°, выделен *n*-тиокрезол (т. пл. 40—41°) (48,1% от веса катализата) и несколько капель толуола ($n_D^{20} = 1,5098$); из катализата, полученного при 400°, выделены толуол (т. кип. 108—110°; $n_D^{20} = 1,4978$) (11,4% от веса катализата) и *n*-тиокрезол (18,6%) как в виде твердого вещества (т. пл. 40—41°), так и в виде масла (т. кип. 187—189°; $n_D^{20} = 1,5770$; $d_4^{20} = 1,0374$).

Литературные данные для выделенных соединений приведены выше.

2,6-диметилтиантрен не был найден ни в одном из этих опытов. Реакция идет только в одном направлении: в конечном результате из дитолилдисульфида получается тиокрезол, который переходит затем с выделением сероводорода в толуол (схема 7).



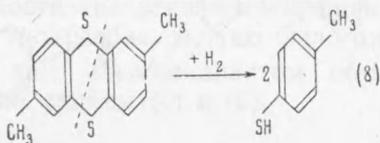
Отсутствие 2,6-диметилтиантрена в катализатах, полученных при проведении *n*-тиокрезола и *n,n*-дитолилдисульфида над алюмосиликатным катализатором, наводит на мысль о нестойкости диметилтиантрена в условиях проведения этих опытов. Чтобы проверить это предположение, 2,6-диметилтиантрен (т. пл. 117°) был проведен над алюмосиликатом при 400°. Из катализата был выделен жидкий меркаптан (т. кип. 63—64° (8 мм); $n_D^{20} = 1,5812$) (28,5% от катализата).

Найдено %: С 68,25, 68,30; Н 6,43, 6,34; S 25,27, 25,43
 C_7H_8S . Вычислено %: С 67,67; Н 6,49; S 25,84

Температура кипения полученного вещества (63—64° (8 мм)) соответствует литературным данным для температуры кипения *n*-тиокрезола (71,4° (10,6 мм) ⁽⁹⁾). По запаху, температуре кипения и показателю лучепреломления этот меркаптан идентичен с жидким меркаптаном, полученным при катализате *n*-тиокрезола (см. выше). На основании всего этого, в соответствии с данными элементарного анализа можно считать выделенный из катализата меркаптан не совсем чистым *n*-тиокрезолом.

После проведения реакции на катализаторе было обнаружено значительное количество черных блестящих пластинок. Элементарный анализ показал, что пластинки состоят, главным образом, из углерода. Это указывает на глубоко идущий крекинг исходного вещества.

Поскольку единственным индивидуальным веществом, выделенным из катализата, является тиокрезол, основное направление при разложении 2,6-диметилтиантрена можно выразить схемой (8):



В результате деструктивной гидрогенизации молекула 2,6-диметилтиантрена распадается на две молекулы *n*-тиокрезола. На возможность реакции гидрогенизации указывают данные анализа отходящего газа после удаления из него сероводорода: CO₂ 0,20%, O₂ 2,80%; CO нет; H₂ 9,10%, непредельных и предельных нет. Остальное приходится на азот, в токе которого велась реакция. Большое содержание в газе водорода указывает на глубокое разложение исходного вещества. Исходного 2,6-диметилтиантрена в катализате найдено не было, в то время как тиантрен в тех же условиях дал катализат, содержащий 45% неизменившегося тиантрена ⁽¹⁾. Присутствие двух метильных групп в молекуле 2,6-диметилтиантрена сильно снижает устойчивость тиантренного скелета.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Тиц-Скворцова, С. Я. Левина, А. И. Леонова и Е. А. Карасева, Уч. зап. МГУ, в. 132, кн. 7, 254 (1950). ² Р. Д. Оболенцев, Физические константы компонентов легких моторных топлив, 1943, стр. 66. ³ E. Bourgeois, Rec. trav. chim., 18, 435 (1899). ⁴ M. H. Wuyts, Bull. Soc. Chim., [4], 5, 409 (1909). ⁵ E. Eisenlohr, Ber., 44, 3207 (1911). ⁶ F. Krafft u. R. Lyons, Ber., 29, 438 (1896). ⁷ E. Bergmann u. M. Tschudnowsky, Ber., 65, 457 (1932). ⁸ N. Cullinane et C. Davies, Rec. trav. chim., 55, 881 (1936). ⁹ E. Bourgeois, ibid., 18, 446 (1899). ¹⁰ M. F. Taboury, Ann. Chim., [8], 15, 5 (1908).