

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и И. С. КОРСАКОВА

О ДЕЙСТВИИ ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИДА НА ТИОФЕН И 2-БРОМТИОФЕН

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 I 1953)

В процессе изучения действия трет-бутилхлорида на тиофен нами при применении в качестве катализатора хлорного железа было получено с хорошим выходом вещество, по составу представляющее собой ди-трет-бутилтиофен; т. кип. $221-222^\circ$ и n_D^{21} (1,4923) его почти совпадали с соответствующими константами для 2,5-ди-трет-бутилтиофена, полученного в 1948 г. Цезарем ⁽¹⁾ действием изобутилена на тиофен в присутствии разбавленной серной кислоты или эфирата трехфтористого бора. Однако ацетильное производное, образующееся из нашего продукта в присутствии $SnCl_4$ ⁽²⁾, отличалось от подобного кетона, синтезированного Хартефом и Конлей ⁽³⁾ ацетилированием соединения Цезаря* в присутствии $AlCl_3$ или фосфорной кислоты. Одну из причин этого отличия можно было усмотреть в том, что наше вещество и вещество Цезаря, несмотря на сходство в физических свойствах, не идентичны.

Учитывая то обстоятельство, что хлорное железо в некоторых случаях ⁽⁴⁾ способно, подобно хлористому алюминию, вызывать миграцию трет-бутильной группы в замещенных ароматических системах, можно было представить себе, что наш ди-трет-бутилтиофен отличается от подобного соединения Цезаря положением в кольце замещающих групп. С другой стороны, нельзя было отвлечься и от того обстоятельства, что Цезарь, рассматривая свое вещество как 2,5-дизамещенный тиофен, повидимому, руководствовался при этом лишь представлением о легкой замещаемости α -водородных атомов тиофенового кольца; экспериментально он свою точку зрения не подтвердил.

В связи с этим следует отметить, что, судя по данным других исследователей, отношения здесь не столь просты: Эпплби и Сартор ⁽⁵⁾, почти одновременно с Цезарем опубликовавшие данные своих опытов алкилирования тиофена изобутиленом, нашли, что при взаимодействии последних под давлением в присутствии фосфорной кислоты получают, кроме 2-трет-бутилтиофена, 3-трет-бутилтиофен и два изомерных ди-трет-бутилтиофена; положение трет-бутильных групп в молекулах этих изомеров ими не было установлено.

Таким образом, вопрос о строении как описанных ранее, так и выделенного нами ди-трет-бутилтиофена оставался открытым.

Предпринимая попытку решить этот вопрос, мы исключили вначале из рассмотрения две из четырех возможных формул, именно, с рядовым

* Эти исследователи, описывая получение ацетильного производного с т. пл. $54-55^\circ$ из ди-трет-бутилтиофена Цезаря, не отмечают, какой именно из катализаторов был использован при приготовлении образца ди-трет-бутилтиофена, взятого для ацетилирования. Наш кетон после перекристаллизации из спирта плавился при 77° .

Нагревая до кипения * гептановый раствор 2-дибромтиофена (1 моль) и трет-бутилхлорида (2 моля) с хлорным железом (0,04 моля) мы получили смесь, содержащую значительное количество смолы; после обычной обработки смеси из полученного при этом гептанового раствора путем перегонки были выделены две фракции — с т. кип. 218—220° и 132—134° (при 12 мм). Результаты анализа второй фракции вполне соответствовали вычисленным данным для монобромпроизводного ди-трет-бутилтиофена. Бромированием ее было получено дибромпроизводное с той же т. пл. 63—63,5°, идентичное, насколько об этом можно было судить по «смешанной пробе», с двумя упомянутыми выше дибромпроизводными.

Этот неожиданный результат свидетельствовал о том, что монобромпроизводное с т. кип. 132—134° (12 мм) представляет собой не 2-бром-3,5-ди-трет-бутилтиофен (VI), который должен был бы получиться, если бы реакция шла согласно схеме (см. часть схемы, обведенную пунктиром), а 3-бром-2,5-ди-трет-бутилтиофен (VIII). Образование его из 2-бромтиофена, конечно, должно было быть связано с вытеснением из последнего атома брома. Повторив опыты алкилирования 2-бромтиофена, мы действительно убедились, что после некоторого (измеряемого часами) периода интенсивного выделения хлористого водорода в образующемся газе появляются значительные количества бромистого водорода. Процесс, следовательно, можно представить таким образом, что, параллельно с замещением атома водорода «5» 2-бромтиофена вытесняется бром из образующегося 2-бром-5-трет-бутилтиофена; образующийся при этом 2,5-ди-трет-бутилтиофен бромруется за счет вытесненного брома. Следует отметить, что подобного рода межмолекулярная миграция брома часто наблюдается при алкилировании по Густавсону — Фриделю — Крафтсу (7) бромпроизводных ароматического ряда, в частности бромбензола.

Можно было ожидать в связи с указанным, что в числе продуктов взаимодействия 2-бромтиофена с трет-бутилхлоридом содержится 2,5-ди-трет-бутилтиофен.

Исследуя первую из упомянутых фракций с т. кип. 218—220°, мы установили, что содержание углерода в ней составляет 69,7%, т. е. выше, чем в любом из возможных в данном случае бромпроизводных. Этот факт сам по себе говорит о том, что одним из компонентов указанной фракции является соединение, не содержащее галоида, а именно 2,5-ди-трет-бутилтиофен.

Непосредственно это удалось установить путем обработки смеси перекисью водорода; при этом получился сульфен (IX), идентичный с сульфеном, образующимся в таких же условиях из нашего 2,5-ди-трет-бутилтиофена.

Следует отметить, что этот сульфен по температуре плавления (126—127°) отличается от описанного в литературе сульфена 2,4-ди-трет-бутилтиофена (т. пл. 53—54°) (8). Таким образом, мы лишней раз убеждаемся в том, что соединению, составляющему основную массу продукта алкилирования тиофена в выбранных нами условиях, нельзя приписать строение 2,4-дизамещенного тиофена.

Поступило
23 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. D. Caesar, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3673 (1948); H. Pines, B. Kvetinskas a. J. Vesely, *ibid.*, **72**, 1568 (1950). ² Я. Л. Гольдфарб, ЖРФХО, **62**, 1072 (1930). ³ H. D. Hartough, L. G. Conley, J. Am. Chem. Soc., **69**, № 1, 3096 (1947). ⁴ D. Nightingale, R. G. Taylor, H. W. Smelser, *ibid.*, **63**, № 1, 259 (1941). ⁵ W. Appleby, H. F. Sartor and oth., *ibid.*, **70**, 1552 (1948). ⁶ W. Steinkopff, Jakob Penz, Lieb. Ann., **512**, 136 (1934). ⁷ Ч. А. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, 1949, стр. 692. ⁸ H. J. Vacker, J. Startin g, Rec. trav. chim., **56**, 1069 (1937).

* При комнатной температуре реакция почти не идет, и возвращается обратно 2-бромтиофен.