

Ю. К. ЮРЬЕВ и Л. И. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

**ПОЛУЧЕНИЕ ГОМОЛОГОВ ТИОФЕНА ИЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 VI 1953)

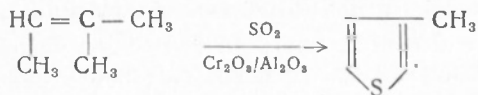
В работе Р. Конари и сотр. ⁽¹⁾, а также в патентах ^(2, 3) отмечалось, что возможность каталитического получения тиофена и его гомологов из сернистого ангидрида и ациклических углеводородов обуславливается наличием в последних не менее четырех атомов углерода, образующих прямую цепь.

Несомненно, однако, что существенное влияние оказывают еще два фактора: степень замещения у второго и третьего атомов углерода в такой четырехуглеродной системе и степень насыщенности ее. 2,3-диметилбутен-2 (тетраметилэтилен) — симметрично построенный этиленовый углеводород с прямой цепью из четырех атомов углерода и максимальной степенью замещения в положениях 2 и 3 — должен при действии сернистого ангидрида с наибольшей легкостью давать 3,4-диметилтиофен. С этой точки зрения мы изучили поведение в реакции этиленовых углеводородов с различной степенью замещения в положениях 2 и 3 и различным положением двойной связи: триметилэтилена (2-метилбутена-2), изоамилена (2-метилбутена-3), тетраметилэтилена (2,3-диметилбутена-2), несимметричного метилизопропилэтилена (2,3-диметилбутена-1), а также диенового углеводорода — 2,3-диметилбутадиена-1,3.

В настоящей работе установлено, что 2,3-диметилбутен-2 при 350 и 400° дает 3,4-диметилтиофен с выходом в 30,5% (считая на использованный углеводород), тогда как 2,3-диметилбутадиен-1,3 труднее вступает в реакцию и дает 3,4-диметилтиофен с выходом в 19,5% и, соответственно, 24%.



2-Метилбутен-2, как и следовало ожидать, дал 3-метилтиофен с меньшим выходом: 23% при 450° и 19,5% при 400°.



При введении в реакцию α-этиленовых углеводородов (2-метилбутен-3, 2,3-диметилбутен-1) выход гомологов тиофена изменяется мало (особенно при более низких температурах), но происходит большее разложение исходного углеводорода. Таким образом, и положение двойной связи в четырехуглеродной системе оказывает влияние на течение реакции.

Следует отметить, также, что оптимальной температурой превращения всех этих разветвленных непредельных углеводородов является 350—450°, тогда как для бутана, бутенов и бутадиена-1,3 требуется 500—550° (1).

Таким образом, взаимодействие сернистого ангидрида с разветвленными алкенами и диенами (2-метил- и 2,3-диметилбутен-2, а также 2,3-диметилбутадиен-1,3) может служить удобным методом получения 3-метил- и 3,4-диметилтиофена.

Экспериментальная часть

56 г (80 мл) окиси хрома на окиси алюминия (4) помещались в трубку (пирекс) с внутренним диаметром 16 мм. Объемная скорость введения углеводородов составляла 0,4—0,5 $\frac{\text{мл углеводорода}}{\text{мл катализатора} \cdot \text{час}}$; сернистый ангидрид вводился со скоростью 150—160 мл/мин. Молярное соотношение SO₂: углеводород = 1,1—1,2:1. Катализат поступал в приемник с обратным холодильником, соединенным с ловушкой, охлаждаемой до -40°. Полученные в опытах результаты приведены в табл. 1. Ниже описывается выделение и идентификация гомологов тиофена в одном из опытов каждой серии.

Таблица 1

№ опытов	Темп. в °	Введенные в реакцию углеводороды	Колич. в г	Получено катализата в г	Полученные гомологи тиофена	Количество			Выделено не вошедшего в реакцию углеводорода	
						в г	в % на ис-польз. углеводород	в % на введенный углеводород	в г	в %
1	550	2-метил-	25,0	18	3-метил-	4,3	13,5	12,5	2,6	10,5
2	500	бутен-2	29,0	26	тиофен	7,5	21,5	18,5	4,0	14,0
3	450		25,0	23		6,6	23,5	19,0	4,8	19,0
4	400		26,5	26		5,1	19,5	13,5	7,9	30,0
5	550	2-метил-	22,9	10		3,0	9,5	9,5	0,5	2,0
6	500	бутен-3	22,1	15		5,2	17,5	17,0	0,6	2,5
7	450		18,1	15		5,6	23,5	22,0	1,0	5,5
8	400		23,2	22		4,8	20,0	15,0	6,0	26,0
9	550	2,3-диметил-	35,5	36	3,4-димер-	6,5	17,5	13,5	7,3	20,5
10	500	бутен-2	35,5	40	тиофен	7,7	22,5	16,0	9,6	27,0
11	450		30,0	35		7,3	26,5	18,0	9,6	32,0
12	400		35,5	42		9,1	30,5	19,0	13,1	43,5
13	350		20,0	26		5,1	30,5	19,0	7,4	37,0
14	400	2,3-диметил-	15,4	18		4,5	26,5	21,5	2,6	17,0
		бутен-1								
15	550	2,3-диметил-	20,5	15		3,1	13,5	8,0	3,8	18,5
16	500	бутадиен-1,3	25,0	22		4,6	21,0	13,5	8,9	35,5
17	450		28,5	29		5,6	24,5	14,5	11,7	41,0
18	400		25,0	25		5,0	24,0	14,5	9,9	39,5
19	350		31,0	31		3,2	19,5	7,5	19,1	61,5

1. 3-Метилтиофен из 2-метилбутена-2 (константы углеводорода: т. кип. 36—38° (750 мм); n_D^{15} 1,3890; d_4^{15} 0,6658). Не вошедший в реакцию углеводород перегонялся; показатель лучепреломления его был несколько выше, чем у 2-метилбутена-2, повидимому, вследствие наличия примеси 2-метилбутадиена-1,3, образовавшегося в результате дегидрирования. Продукт реакции промывался щелочью и экстрагировался эфиром. После отгонки эфира от высушенной едким натром эфирной вытяжки остаток перегонялся из колбы с высоким узким дефлегматором. В опыте 3 (450°) были выделены следующие фракции: I, т. кип. 40—110° (759 мм) 0,3 г; II, т. кип. 110—115° 6,6 г;

остаток 0,6 г. Фракция II — 3-метилтиофен (выход 23,5%, считая на использованный в реакции углеводород).

При перегонке 30,0 г препарата над натрием было получено 28,8 г чистого 3-метилтиофена: т. кип. 114—115° (745 мм), n_D^{20} 1,5212; d_4^{20} 1,0220. MR_D 29,25. $C_5H_6S\frac{1}{2}$. Вычислено: MR_D 29,96.

Найдено %: S 32,51; 32,57
 C_5H_6S . Вычислено %: S 32,67

2-Хлормеркур-3-метилтиофен ⁽⁵⁾ плавился при 128—129° и проба смешанного плавления депрессии не обнаружила.

Литературные данные для 3-метилтиофена: ⁽⁶⁾ т. кип. 115,4° (760 мм); n_D^{20} 1,5204; d_4^{20} 1,0216; т. пл. 2-хлормеркур-3-метилтиофена: ⁽¹⁾ 128—129°.

2. 3-Метилтиофен из 2-метилбутена-3 (константы углеводорода: т. кип. 20—21° (746 мм); n_D^{15} 1,3669; d_4^{15} 0,6331). Получаемые катализаты обрабатывались, как описано выше. В опыте 7 (450°) были выделены следующие фракции: I, т. кип. 40—110° (745 мм) 0,2 г; II, т. кип. 110—115° 5,6 г; остаток 0,5 г. Фракция II — 3-метилтиофен (выход 23,5%).

При перегонке 19,1 г препарата над натрием было получено 18,0 г чистого 3-метилтиофена: т. кип. 114—115° (747 мм); n_D^{20} 1,5206; d_4^{20} 1,0217. MR_D 29,23. $C_5H_6S\frac{1}{2}$. Вычислено: MR_D 29,96.

Найдено %: S 32,42; 32,53
 C_5H_6S . Вычислено %: S 32,67

2-Хлормеркур-3-метилтиофен ⁽⁵⁾ плавился при 128—129°, и проба смешанного плавления депрессии не обнаружила.

3. 3,4-Диметилтиофен из 2,3-диметилбутена-2 (константы углеводорода: т. кип. 72,5—73,0° (756 мм); n_D^{20} 1,4126; d_4^{20} 0,7079). Катализаты подщелачивались едким натром; маслянистый слой отделялся и высушивался, водный — экстрагировался эфиром; остаток (~0,5 г) после отгонки эфира от высушенной эфирной вытяжки присоединялся к продукту реакции; последний перегонялся, как описано выше. В опыте 12 (400°) были выделены следующие фракции: I, т. кип. 66—72° (742 мм) 13,1 г; II, т. кип. 72—142° 0,5 г; III, т. кип. 142—148° 9,1 г; остаток 1,4 г. Фракция I — не вошедший в реакцию 2,3-диметилбутен-2, в котором, судя по показателю лучепреломления (n_D^{20} 1,4147), содержалось около 10% 2,3-диметилбутадиена-1,3. Фракция III — 3,4-диметилтиофен (выход 30,5%).

При перегонке 35,0 г препарата над натрием было получено 33,2 г чистого 3,4-диметилтиофена: т. кип. 146—147° (750 мм); n_D^{20} 1,5218; d_4^{20} 1,0055. MR_D 34,02; $C_6H_8S\frac{1}{2}$. Вычислено: MR_D 34,57.

Найдено %: S 28,45; 28,53
 C_6H_8S . Вычислено %: S 28,58

2-хлормеркур-3,4-диметилтиофен ⁽⁵⁾ плавился при 138,5—139,5°.

Найдено %: Hg 57,58; 57,64
 C_6H_7SHgCl . Вычислено %: Hg 57,77

Литературные данные для 3,4-диметилтиофена: ⁽⁷⁾ т. кип. 147,7° (760 мм); n_D^{20} 1,5212; ⁽⁸⁾ $d_{21,5}^{23}$ 1,0078; т. пл. 2-хлормеркур-3,4-диметилтиофена: ⁽⁹⁾ 139—140,5°.

Из опыта при 550° углеводородная фракция (т. кип. 58—73°) имела n_D^{20} 1,4274 и содержала ~60% 2,3-диметилбутадиена-1,3.

4. 3,4-Диметилтиофен из 2,3-диметилбутена-1 (константы углеводорода: т. кип. 54,5—55,5° (746 мм); n_D^{20} 1,3909; d_4^{20} 0,6820). Катализат, полученный при 400° (опыт 14), был обработан, как в преды-

дущей серии опытов. При перегонке были выделены следующие фракции: I, т. кип. 52—73° (745 мм) 2,6 г; II, т. кип. 73—142° 0,2 г; III, т. кип. 142—148° 4,5 г; остаток 0,8 г. Фракция I — не вошедший в реакцию 2,3-диметилбутен-1; повышенный показатель лучепреломления (n_D^{20} 1,4032) обусловлен, повидимому, частичной изомеризацией в 2,3-диметилбутен-2 и дегидрогенизацией в 2,3-диметилбутадие-1,3. Фракция III — 3,4-диметилтиофен (выход 26,5%).

При перегонке 4,5 г препарата над натрием было получено 4,1 г чистого 3,4-диметилтиофена: т. кип. 146—147° (745 мм); n_D^{20} 1,5221; d_4^{20} 1,0051. MR_D 34,04; $C_6H_8S_{\frac{1}{2}}$. Вычислено: MR_D 34,57.

2-Хлормеркур-3,4-диметилтиофен⁽⁵⁾ плавился при 138,5—139,5°, и проба смешанного плавления депрессии не обнаружила.

5. 3,4-Диметилтиофен из 2,3-диметилбутадие-на-1,3 (константы углеводорода: т. кип. 68,0—68,5° (745 мм); n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 0,7260). Катализаты обрабатывались, как в предыдущей серии опытов. В опыте 17 (450°) при перегонке были выделены следующие фракции: I, т. кип. 67,5—69,5° (750 мм) 11,7 г; II, т. кип. 69,5—142° 0,4 г; III, т. кип. 142—148° 5,6 г; остаток 0,9 г. Фракция I — неизменный 2,3-диметилбутадие-н-1,3 (n_D^{20} 1,4361; d_4^{20} 0,7253); соответствующие фракции из других опытов имели близкие константы. Фракция III — 3,4-диметилтиофен (выход 24,5%).

При перегонке 26,0 г препарата над натрием было получено 24,5 г чистого 3,4-диметилтиофена: т. кип. 146—147° (745 мм); n_D^{20} 1,5222; d_4^{20} 1,0047. MR_D 34,06; $C_6H_8S_{\frac{1}{2}}$. Вычислено: MR_D 34,57.

Найдено %: S 28,43; 28,47

C_6H_8S . Вычислено %: S 28,58

2-Хлормеркур-3,4-диметилтиофен плавился при 138,5—139,5°, и проба смешанного плавления депрессии не обнаружила.

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

Поступило
26 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Conary, L. Devacy, L. Ruidisch et al., Ind. Eng. Chem., 42, 467 (1950). ² Брит. пат. 627247, 1949. ³ Ам. пат. 2557678, 1951; 2557664-6, 1951; 2558716, 1951; 2531279, 1950. ⁴ A. Grosse, Ind. Eng. Chem., 32, 268, 528 (1940). ⁵ D. Mc Kittrick, ibid., 21, 587 (1929). ⁶ F. Fawcett, J. Am. Chem. Soc., 68, 1420 (1946). ⁷ H. D. Hartough, Thiophene and its Derivatives, N. Y., 1952, p. 68. ⁸ Н. Д. Зелинский, Ber., 21, 1835 (1888). ⁹ A. Shepard, A. Henne, T. Midgley, J. Am. Chem. Soc., 56, 1356 (1934).