

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и И. С. КОРСАКОВА

КОНДЕНСАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБИНОЛОВ С ТИОФЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОГО ОЛОВА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 4 III 1954)

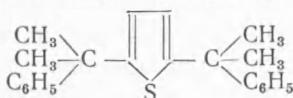
Одним из нас было показано ⁽¹⁾, что при взаимодействии равномолекулярных количеств бензгидрола с тиофеном в присутствии хлорного олова получается дибензгидрилтиофен. В этом случае, следовательно, реакция не останавливается на стадии образования монозамещенного тиофена, который является единственным продуктом реакции упомянутых соединений, протекающей при применении в качестве водоотнимающего средства фосфорного ангидрида ⁽²⁾.

В результате гидрогенолиза дибензгидрилтиофена, синтезированного вышеуказанным путем, был получен ранее описанный 1,1,6,6-тетрафенилгексан; этим самым было установлено ⁽³⁾ строение первого как 2,5-дизамещенного тиофена.

Представлялось вполне вероятным, что такие карбинолы, как метилдифенилкарбинол и диметилфенилкарбинол, близкие по своей природе к бензгидролу, будут реагировать с тиофеном в присутствии хлорного олова подобно этому последнему карбинолу, т. е. с образованием 2,5-диаралкилзамещенных тиофена. Соединения такого типа представляли для нас интерес как возможные исходные вещества ⁽³⁾ для получения путем простой операции гидрогенолиза некоторых малодоступных жирноароматических углеводов симметричного строения.

Наши опыты конденсации тиофена с упомянутыми карбинолами в условиях образования дибензгидрилтиофена, т. е. при наличии избытка тиофена в присутствии 1 моля SnCl₄, показали, что и в этих случаях замещаются два атома водорода тиофенового кольца, судя по аналогии (см. выше), — в положениях 2 и 5.

Указанным путем нами были получены 2,5-бис-(α,α -диметилбензил)-тиофен I с выходом 35% и 2,5-бис-(α -метилбензгидрил)-тиофен II с выходом около 60%.



I



II

Соединение I было ранее описано Пинесом и др. ⁽⁴⁾, получившими его действием α -метилстирола на тиофен в присутствии эфирата трехфтористого бора или фосфорной кислоты.

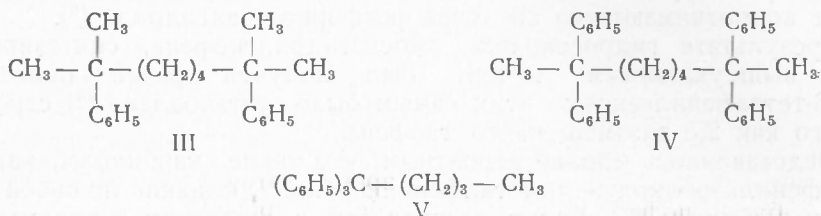
С трифенилкарбинолом тиофен в присутствии SnCl₄ не реагирует.

Это обусловлено тем обстоятельством, что хлорное олово, образуя с указанным карбинолом прочное, нерастворимое в сероуглероде* комплексное соединение, выводит его из сферы взаимодействия.

Поскольку карбинолы, примененные нами для конденсации с тиофеном, можно рассматривать как продукты последовательного замещения метильных групп в триметилкарбиноле фенольными группами, было целесообразно включить в круг исследования и этот последний карбинол. Судя по тому, что он легко реагирует в присутствии хлористого алюминия^(5, 6) или хлорного железа⁽⁷⁾ с бензолом, и что, согласно данным Катца и Корсона⁽⁸⁾, тиофен алкилируется в присутствии фосфорной кислоты и алюмосиликатов спиртами, можно было ожидать, что взаимодействие его с тиофеном в присутствии хлорного олова будет протекать в нужном направлении, т. е. с образованием дизамещенного тиофена.

На опыте это подтвердилось. Необходимо, однако, отметить, что выход 2,5-ди-трет.-бутилтиофена в этом случае достигает лишь 60%, в то время как при трет.-бутировании тиофена хлористым трет.-бутилом в присутствии хлорного железа указанное соединение получается с выходом около 80%.

Путем гидрогенолиза при помощи скелетного никелевого катализатора, приготовленного по Биллика и Адкинсу⁽⁹⁾, нами из соединений I, II и трифенил- α -тиенилметана были получены с хорошим выходом (70—80%) соответствующие углеводороды — 2,7-диметил-2,7-дифенилоктан (III), 2,2,7,7-тетрафенилоктан (IV) и 1,1,1-трифенилпентан (V)



Углеводород V был впервые получен Циглером и Якобом⁽¹⁰⁾ восстановлением изомерных углеводородов $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$. По данным этих исследователей, т. пл. 1,1,1-трифенилоктана 61,5°. Полученный нами углеводород плавился при 71—72°. Причина такого расхождения в температурах плавления для нас остается еще неясной. Углеводороды строения III и IV, насколько нам известно, в литературе не описаны.

Экспериментальная часть

Действие диметилфенилкарбинола на тиофен. К охлажденному до 0° раствору 9,3 г (0,12 мол.) тиофена и 15 г (0,11 мол.) диметилфенилкарбинола⁽¹¹⁾ в 100 мл сероуглерода прибавлено по каплям при перемешивании 30,8 г (0,12 мол.) хлорного олова в 20 мл сероуглерода. Раствор при этом окрасился. Смесь перемешивалась в течение 3 час. при комнатной температуре и оставлялась на ночь. На следующий день темнокрасная реакционная масса обработана, при охлаждении снаружи снегом, водой, содержащей соляную кислоту; отделившийся при этом сероуглеродный слой промыт разбавленными растворами соляной кислоты и щелочи и высушен над хлористым кальцием. Остаток, получившийся после отгонки сероуглерода, разогнан в вакууме: I 80—140° (20 мм) — 2 г (не вошедший в реакцию карбинол); II 140—220° (20 мм) — 8,1 г (эта фракция далее

* Во всех наших опытах в качестве растворителя применялся сероуглерод.

не исследовалась); III 180—200° (3 мм) —8,0 г. Третья фракция закристаллизовалась. После перекристаллизации из спирта полученное вещество (7,5 г) плавилось при 37°. Дальнейшие перекристаллизации из спирта не изменили т. пл.

Найдено %: С 82,43; 82,64; Н 7,66; 7,47; S 9,82; 9,53
Вычислено %: С 82,50; Н 7,50; S 10,00

По литературным данным (4), т. пл. 2,5-бис-(α,α -диметилбензил)-тиофена 37° и т. кип. 181° при 1,5 мм.

Действие метилдифенилкарбинола на тиофен. Для опыта взято 4,0 г (0,05 моля) тиофена, 4,2 г (0,02 моля) метилдифенилкарбинола (12) в 50 мл сероуглерода и 5,5 г (0,025 моля) хлорного олова в 10 мл сероуглерода. Условия опыта те же, что в описанном выше опыте. После разложения реакционной смеси подкисленной водой, промывки и сушки сероуглеродного слоя растворитель отогнан. При этом осталось 2,5 г кристаллического вещества с т. пл. 148°. После перекристаллизации из спирта оно плавилось при 148—149°.

Найдено %: С 85,89; 86,05; Н 6,44; 6,56; S 7,37; 7,27
Вычислено %: С 85,71; Н 6,66; S 7,61

Выход 2,5-бис-(α -метилбензгидрил)-тиофена составляет 56% от вычисленного по уравнению.

Действие триметилкарбинола на тиофен. Для опыта взято 4,1 г (0,05 моля) тиофена, 7,1 г (0,1 моля) триметилкарбинола в 25 мл сероуглерода и 13 г (0,05 моля) хлорного олова в 5 мл сероуглерода. Условия опыта как указано выше. Остаток после отгонки сероуглерода был разогнан при атмосферном давлении: I 180—210° 1,3 г, II 210—221° 7,0 г; остаток в колбе 0,8 г. При повторной перегонке второй фракции было получено 5,6 г жидкости с т. кип. 221—222° и n_D^{20} 1,4925. Полученное вещество при бромировании дает дибромид с т. пл. 63°, смешанная проба которого с 3,4-дибром-2,5-ди-трет.-бутилтиофеном (13) плавится без депрессии.

Таблица 1

Исходное соединение	Никеля, г	Толуола, мл	Продолжит. нагревания, час.	Получено углево- дорода	Т. пл. и т. кип.	Найдено %		Вычислено %	
						С	Н	С	Н
Трифенил- α -тиенилметан, 2 г	12	60	6	1,1,1-трифенилпентан, 1,3 г**	Т. пл. 71—72°	92,26	8,04	92,0	8,0
2,5-бис-(α,α -диметилбензил)-тиофен, 6,8 г	32	150	4	2,7-диметил-2,7-дифенилоктан, 5 г	Т. кип.* 161—162° (2 мм)	92,12	8,10	89,79	10,20
2,5-бис-(α -метилбензгидрил)-тиофен, 0,6 г	6,0	10	2	2,2,7,7-тетрафенилоктан, 0,4 г***	Т. пл. 172°	89,91	10,21	91,87	8,13
						92,05	8,24	91,87	8,13
						91,87	8,13		

* Углеводород перекристаллизован из гептана.

** Остаток после отгонки толуола перегнан в вакууме (3 мм): I 140—160°—0,5 г; II 161—163°—5 г; III 163—168°—0,3 г. Фракция II при повторной перегонке кипела при 161—162° (2 мм).

*** Углеводород перекристаллизован из гептана.

Гидрогенолиз. Гидрогенолиз упомянутых диаралкиламещенных тиофена производился путем кипячения их растворов в толуоле при перемешивании со скелетным никелевым катализатором. После

этого катализатор отфильтровывался, промывался теплым толуолом, и от фильтрата отгонялся толуол. Остаток перекристаллизовывался или же разгонялся в вакууме.

Результаты опытов сведены в табл. 1.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Л. Гольдфарб, ЖРФХО, **62**, 1072 (1930). ² A. E. Levi, Ber., **19**, 1624 (1886). ³ Я. Л. Гольдфарб, М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, стр. 1131. ⁴ H. Pines, B. Kvctinskas, I. A. Vesely, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1568 (1950). ⁵ F. F. Norris, *ibid.*, **61**, 1413 (1939). ⁶ R. C. Huston, T. J. Hsieh, *ibid.*, **58**, 439 (1930). ⁷ W. M. Potts, R. I. Dodson, *ibid.*, **61**, 2553 (1939). ⁸ W. M. Kutz, B. B. Corson, *ibid.*, **68**, 1477 (1946). ⁹ Г. Библика, Г. Адкинс, Синтезы органических препаратов, № 4, 349 (1953). ¹⁰ K. Ziegler, L. Jacob, Chem. Ann., **511**, 45 (1934). ¹¹ M. M. Tissier, C. R., **132**, 1184 (1901). ¹² M. Tiffeneau, Ann. Chim. phys. [8], **10**, 359 (1907). ¹³ Я. Л. Гольдфарб, И. С. Корсакова, ДАН, **89**, 301 (1953).