

Ф. Я. ПЕРВЕЕВ и Н. И. КУДРЯШОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРОВОДОРОДА С ОКИСЯМИ
АЦЕТИЛЕНОВОГО И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА
(СИНТЕЗ ВИНИЛ-, АЛКИЛ- И ФЕНИЛТИОФЕНОВ)

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 28 V 1954)

При взаимодействии сероводорода с окисями олефинов в зависимости от температурных условий и от соотношения реагентов образуются β-оксиэтилмеркаптаны или дитиогликоли (1). Из окиси глицида и сероводорода получают тиоглицерины в виде двух изомеров (2). При пропускании смеси сероводорода и окиси этилена над Al_2O_3 при температуре 350—400° был выделен тиофен, 2,5-диметилтиофен и другие высшие гомологи тиофена и низшие меркаптаны (3). При температуре 200—250°

Таблица 1

№№ п. п.	Формула	Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
					найд.	выч.
1		50—51/15	0,9249	$n_D^{20} 1,4739$	33,17	31,3
2		54—55/12	0,9005	1,4881	38,41	36,82
3		40—41/8	0,8966	1,4436	32,9	32,8
4		59—60/28	0,8856	1,4410	32,84	32,67
5		108—109/8	1,0278	1,5552	49,21	47,03
6		111—111/4	1,0112	1,5520	54,33	52,10
7		121—122/8	$d_4^{17} 1,0220$	$n_D^{17} 1,5435$	53,2	51,2
8		98—99/11	0,9890	1,4622	38,95	38,81

получаются тиоксаны и дитианы (4). Нами изучалось взаимодействие сероводорода с окисями ацетиленового и винилацетиленового рядов. В результате проведенного исследования было найдено, что эти окиси, реагируя с сероводородом в присутствии гидрата окиси бария, образуют,

в зависимости от строения исходных окисей, алкил-, винил-, фенилтиофены и другие их производные.

Для исследования были взяты окиси, приведенные в табл. 1. Все эти окиси получались из соответствующих хлорспиртов, которые синтезируются по способу Иоича.

В результате взаимодействия окисей с сероводородом осуществлен синтез соединений, приведенных в табл. 2.

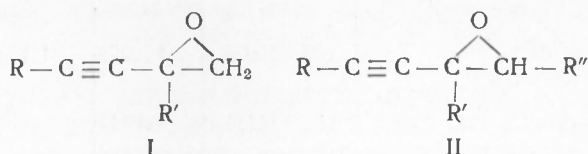
Таблица 2

№ п.п.	Соединения	Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
					найд.	выч.
1	α -Винил- β -метилтиофен ⁽⁸⁾ . .	67—70/10	1,0110	1,5580	39,61	38,85
2	α -Винил- α' , β' -диметилтиофен .	68—70/8	0,9938	1,5545	44,6	43,47
3	α -Метил- β' -этилтиофен ⁽⁹⁾ . .	161—162	0,9710	1,5070	38,69	39,31
4	α , α' , β' -Триметилтиофен ⁽¹⁰⁾ .	162—163	0,9730	1,5104	38,82	39,31
5	α -Фенил- β' -метилтиофен ⁽¹¹⁾ .	123—124/5	1,1102	1,6299	55,84	54,05
6	α -Фенил- β' -этилтиофен	т. пл. 16,5—17,5° 125—126/3	1,0779	1,6115	60,80	58,80
7	α -Фенил- α' , β' -диметилтиофен	139—140/5	—	—	—	—
8	β' -Метил- α -(α'' -оксизопропил)- тиофен	т. пл. 30—31° 100—101/9 т. пл. 38—38°	—	—	—	—

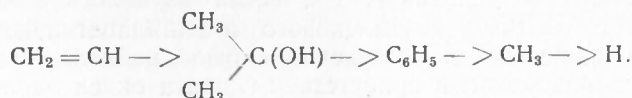
Соединения 1, 3, 4 и 5 описаны в литературе, и приведенные нами константы совпадают с константами тех же соединений, полученных другими способами. Все синтезированные соединения растворяются в крепкой серной кислоте и дают с сернокислым раствором изатина характерные индофениловые окрашивания. С ацетатом ртути образуют кристаллические производные ⁽¹²⁾; некоторые из них имеют четкие температуры плавления, другие разлагаются не плавясь.

Для доказательства строения некоторые из полученных соединений окислялись перманганатом калия в щелочной среде. Так, например, при окислении α -винил- β' -метилтиофена получена β' -метил- α -тиофенкарбоновая кислота с т. пл. 120—121°.

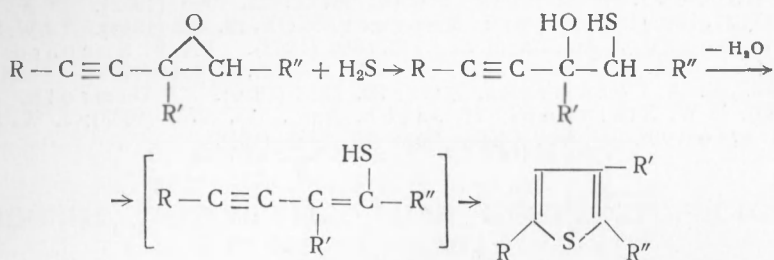
Выяснено, что скорость образования производных тиофена зависит от температурных условий реакции и структурных особенностей окисей. Двухзамещенные окиси типа (I) реагируют с сероводородом значительно быстрее, чем трехзамещенные окиси типа (II):



Кроме того, на реакционную способность окисного цикла значительное влияние оказывают радикалы R, находящиеся при одном из углеродных атомов, соединенных тройной связью. Уменьшающееся влияние радикалов R на реакционную способность окисей позволяет расположить их в следующий ряд:



Группа SH присоединяется к окисям ацетиленового и винилацетиленового ряда в β -положение по отношению к тройной связи с образованием тиогликолей, которые в условиях реакции теряют воду, превращаясь в соответствующие гомологи тиофена:



Повидимому, HS-группа, стоящая в α -положении по отношению к гидроксилу, увеличивает его подвижность, так как гликоли подобной структуры теряют воду в значительно более жестких условиях.

Методика получения гомологов тиофена из вышеуказанных окисей очень проста. Ниже приводим описание некоторых опытов.

Получение α -винил- β' -метилтиофена. В круглодонную колбу с механической мешалкой помещалось 20 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и 150 мл воды. При интенсивном перемешивании пропускался сероводород и одновременно добавлялось 30 г окиси. Прибавление окиси регулировалось так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 50° . После добавления всей окиси сероводород пропускался при температуре 50° еще в течение часа. Затем реакционная смесь подкислялась рассчитанным количеством уксусной кислоты, продукты реакции извлекались эфиром, эфирный слой сушился MgSO_4 , эфир удалялся и полученное вещество дважды перегонялось. Оно представляет собой своеобразно пахнущую бесцветную жидкость. Выход 25 г (73,5%) *.

Найдено %: S 25,63
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$. Вычислено %: S 25,80

Гидрирование α -винил- β' -метилтиофена. Гидрирование проводилось в эфирном растворе в присутствии скелетного никелевого катализатора. На гидрирование 6 г вещества затрачено 1158 мл водорода (764 мм, 22°); необходимо 1083 мл H_2 , считая на одну двойную связь. Продукт гидрирования вначале сушился CaCl_2 , затем перегонялся над металлическим натрием. После двукратной разгонки т. кип. полученного вещества $158-159^\circ$, n_D^{20} 1,5061, d_4^{20} 0,9652. Вещество дает с сернокислым раствором изатина фиолетовое окрашивание. Растворяется в крепкой серной кислоте. С ацетатом ртути образует кристаллическое производное.

Окисление α -винил- β' -метилтиофена. 6 г вещества окислено перманганатом калия в щелочной среде (3 г NaOH в 800 мл воды). Среди продуктов окисления не было обнаружено нейтральных продуктов и летучих кислот. Выделена кислота состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, которая плавилась при температуре $120-121^\circ$, что соответствует β' -метил- α -тиофенкарбоновой кислоте (¹³). В результате окисления в тех же условиях полученного выше продукта гидрирования выделена та же кислота.

Поступило
 3 I 1953

* α -Фенил- β' -метилтиофен получался аналогичным способом, но при температуре $70-80^\circ$; β -метил- α -(α'' -оксизопропил)-тиофен образуется при действии сероводорода на 2,5-диметил-оксидо-1,2-гексин-3-ол-5 при 50° с выделением тепла. В зависимости от структурных особенностей окисей выход замещенных тиофенов колеблется от 30 до 75%.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Чичибабин, М. Бестужев, С. R., 200, 242 (1935).
- ² L. Smith, B. Sjöberg, Ber., 69, 678 (1936).
- ³ М. Малиновский, Б. Морыганов, ЖПХ, 21, 995 (1948).
- ⁴ Ю. Юрьев, К. Новицкий, ДАН, 63, 285 (1948).
- ⁵ Ф. Я. Первеев, Н. И. Кудряшова, ЖОХ, 22, 1580 (1952).
- ⁶ А. Иванова, ЖОХ, 17, 1116 (1947).
- ⁷ Ф. Я. Первеев, ЖОХ, 18, 482 (1948).
- ⁸ J.W. Schick, H. D. Hartough, J. Am. Chem. Soc., 70, 1646 (1948).
- ⁹ A. F. Shepard, ibid., 54, 2951 (1932).
- ¹⁰ M. A. Youtz, R. P. Perkins, ibid., 51, 3511 (1929).
- ¹¹ М. Г. Воронков, Б. А. Гольштейн, ЖОХ, 20, 1218 (1950).
- ¹² Dimroth, Ber., 32, 759 (1899).
- ¹³ W. Steinkopf, H. Jacob, Ann., 515, 273 (1935); J. W. Schick H. D. Hartough, J. Am. Chem. Soc., 70, 1645 (1948).