

Академик Б. А. АРБУЗОВ и Е. Г. КАТАЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С СЕРОЙ И СЕЛЕНОМ *

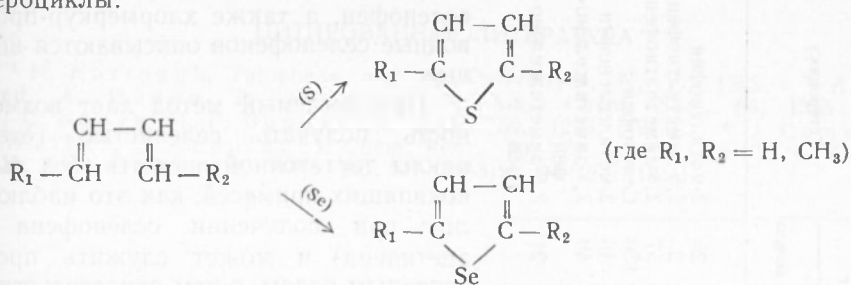
Реакция осернения углеводородов с целью получения тиофена и его гомологов привлекала внимание многих исследователей и в настоящее время нашла промышленное оформление на примере превращения *n*-бутана и изомерных бутенов в тиофен (1).

Среди углеводородов, применявшихся для синтеза тиофенов непосредственным взаимодействием с серой, менее всего представлены диеновые углеводороды с сопряженной системой двойных связей (2, 3).

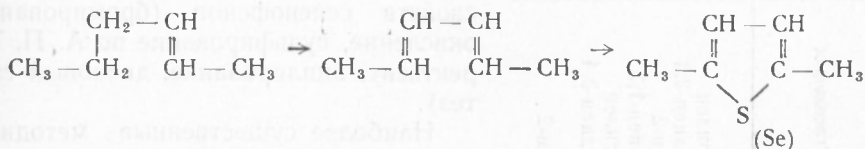
Казалось бы, в подобные реакции должны вступать диеновые углеводороды и с аналогом серы — селеном, дегидрирующее действие которого хорошо известно; однако такого рода опыты в литературе не описаны. Для синтеза селенофена и его простейших гомологов были описаны реакции, включающие превращения ацетиленов, фурана и ацетона (4).

Лишь недавно были опубликованы работы Ю. К. Юрьева и Л. И. Хмельницкого (5), которые предлагают метод каталитического превращения ряда этиленовых и диеновых углеводородов в 3- и 3,4-замещенные тиофены и селенофены действием SO_2 и SeO_2 .

Повышенный интерес, наблюдающийся за последние годы, к химии селеноорганических соединений и, в частности, к селенистым гетероциклам побудил нас опубликовать в данной статье результаты проведенных нами еще в 1947 г. опытов по гетероциклизации ряда диеновых углеводородов (дивинил, пиперил, гексадиен-2,4), а также гексена-2 взаимодействием с элементарными серой и селеном в соответствующие гетероциклы:



Очевидно, гексен-2 превращается в гетероцикл через промежуточную реакцию дегидрирования до гексадиена-2,4:



* Доложено на заседании Казанского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева 3 XI 1948 г.

Таблица 1

Углеводород	Количество в г		Гетероцикл	Выход		Т. кип. в°	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		S(Se), %		Т. пл. хлор- меркур- произв.
	пропу- шено	вошло		в г	в %				найд.	выч.	найд.	выч.	
Пиперилен	60	25	2-метилтиофен	13	36	112—113	1,5202	1,0084	29,61	29,96	32,45	32,67	203—204
Гексадиен-2,4	80	25	2,5-диметилтиофен	9,5	28	134—136	1,5139	0,9836	34,31	34,57	28,42	28,58	155—156
Гексен-2	100	57	2,5-диметилтиофен	1,6	20,5	135—136	1,5138	0,9849	34,26	34,57	—	—	—
Бутадиен-1,3	300	130	Селенофен	10	19	110—111	1,5635	1,5248	27,93	28,01	59,94	60,26	202
Пиперилен	68	46	2-метилселенофен	26	26,5	131—132	1,5534	1,4242	32,61	32,62	53,98	54,43	209
Гексадиен-2,4	90	49	2,5-диметилселено- фен	23	24,2	154—156	1,5438	1,4334	37,37	37,25	49,09	49,62	163
Гексен-2	40	21	2,5-диметилселено- фен	9	22,5	154—156	1,5436	1,4440	37,35	37,25	—	—	—

Непосредственным контактированием пиперилена и гексадиена-2,4 с расплавленной серой при 360—420° нами были получены с выходом 36 и 28%, соответственно, 2-метилтиофен и 2,5-диметилтиофен.

При взаимодействии дивинила, пиперилена и гексадиена-2,4 с селеном при 360—420° были получены селенофен, 2-метилселенофен и 2,5-диметилселенофен с соответствующими выходами 19, 26,5 и 24,2% (выход приведен в расчете на вошедший в реакцию углеводород). При повышении температуры реакции до 500° выход селенофенов снижается, также снижается и возврат не вступившего в реакцию диена за счет обильного газовыделения и осмоления; при температурах ниже 360° наблюдается димеризация диенов, и гетероциклизация практически не имеет места. Применение в качестве носителя фарфора, видимо, катализирует реакцию, поскольку замечено, что применение для этой цели порошковой окиси алюминия и силикагеля показало заметное снижение выхода гетероциклов.

Наряду с диенами была показана возможность превращения гексена-2 в 2,5-диметилтиофен и 2,5-диметилселенофен с выходом 20,5 и 22,5%.

Наиболее типичные данные из серии опытов сведены в табл. 1.

Все гетероциклы были охарактеризованы в виде хлормеркур-производных, полученных обычным путем; 2-метилселенофен, а также хлормеркур-производные селенофенов описываются впервые.

Предлагаемый метод дает возможность получать селенистые гетероциклы достаточной чистоты (без высококипящих примесей, как это наблюдалось при получении селенофена из ацетиленов) и может служить препаративным целям, о чем свидетельствует ряд работ, проведенных ранее в нашей лаборатории по изучению некоторых свойств селенофенов (бромирование, окисление, сульфирование по А. П. Терентьеву, ацилирование, диеновый синтез).

Наиболее существенные методические указания приведены в экспериментальной части.

Методика работы. 1. Превращение углеводов в тиофены проводилось путем введения паров углеводов из испарителя через широкую стеклянную трубку (диаметр 12 мм) в расплавленную серу, нагретую в металлической реторте до 360° (для пиперилена) или 420° (для гексадиена-2,4 и гексена-2).

Широкая выводная трубка реактора соединялась с змеевиком холодильником и приемниками, охлаждавшимися до -15°. Конденсат обрабатывался водным раствором NaOH, экстрагировался эфиром, эфирный раствор сушился твердым NaOH и разгонялся с елочным дефлегматором; для очистки продукт реакции дважды перегонялся над натрием.

2. Реакция взаимодействия углеводов с селеном проводилась в пирексовой трубке (длина 600 мм, диаметр 20 мм), наполненной фарфоровыми осколками, на которых равномерно распределялось 30—50 г порошкового черного селена. Трубка нагревалась в трубчатой печи при 380—420° (наилучший выход 2,5-диметилселенофена получен при 400—420°). Катализат собирался и разрабатывался аналогично описанному для тиофенов. Скорость введения углеводорода в зону реакции в среднем составляла 2—3 г/мин. Жидкие углеводороды вводились как в парообразном состоянии (из испарителя), так и путем прикапывания, причем метод введения существенно не отражался на выходах гетероциклов.

Процесс можно проводить циклично, т. е. не вошедший в реакцию углеводород вновь вводить в систему непосредственной отгонкой его от катализата. При циклическом процессе с дивинилом катализат следует собирать в охлажденные толстостенные бутылки, из которых очень удобно вновь вводить в реакцию непрореагировавший дивинил. Замечено, что при цикличности процесса выход селенофенов постепенно падает (очевидно, в силу осмоления носителя и селена), поэтому необходимо через каждые 2 цикла вводить в реакционную трубку 10—15 г свежего селена (для этой цели удобно поместить в переднюю нагреваемую часть трубки длинную фарфоровую лодочку, наполненную селеном).

Химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
20 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Hartough, Thiophene and its Derivatives, N. Y., 1952. ² A. Shepard, A. Henne, T. Midgley, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1355 (1934). ³ А. С. Броун, М. Г. Воронков, ДАН, **59**, 1293 (1948). ⁴ J. Campbell, H. Walker, G. Corringier, Chem. Rev., **50**, 279 (1952). ⁵ Ю. К. Юрьев, Л. И. Хмельницкий, ДАН, **92**, 101 (1953); **94**, 265 (1954).