

259. J. K. Jurjew und A. E. Borissow: Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen, IV. Mitteil.: Katalytische Dehydrierung von Tetrahydro-thiophen (Thiophan).

[Aus d. Zelinsky-Laborat. für organ. Chemie d. Staats-Universität Moskau.]
(Eingegangen am 12. Mai 1936.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen ist gezeigt worden, daß das 5-gliedrige heterocyclische Pyrrolidin-System, ebenso wie Cyclohexan und seine Homologen, katalytisch dehydriert werden kann: Nicotin $\xrightarrow[350^{\circ}]{\text{Platin-Schwartz}}$ Nicotirin¹⁾; *N*-Methyl-pyrrolidin $\xrightarrow[250^{\circ}]{\text{Pd-Asbest}}$ *N*-Methyl-pyrrol²⁾; Pyrrolidin³⁾ $\xrightarrow[300-360^{\circ}]{\text{Pd-Asbest; Pt-Asbest}}$ Pyrrol³⁾; *N*-Äthyl-pyrrolidin $\xrightarrow[280^{\circ}]{\text{Pd-Asbest}}$ *N*-Äthyl-pyrrol⁴⁾; *N*-Propyl-pyrrolidin $\xrightarrow[280^{\circ}]{\text{Pd-Asbest}}$ *N*-Propyl-pyrrol⁴⁾. Die Ähnlichkeit mit den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen konnte auch durch die irreversible katalytische Disproportionierung von Pyrrolin⁵⁾ (Pd-Asbest, 160⁰) bestätigt werden.

In seiner Multiplett-Theorie⁶⁾ nimmt Balandin an, daß die Moleküle der zu dehydrierenden Substanz sich an der Katalysator-Oberfläche nicht nur in flacher Sextett-Stellung, sondern auch in Kanten-Dublett-Orientierung befinden können; im letzteren Fall können Wasserstoffatome von 2 benachbarten Kohlenstoffatomen unter Bildung einer Doppelbindung losgerissen werden⁷⁾ und so zur Dehydrierung von 5-gliedrigen und anderen Ringen führen. Die katalytische Dehydrierung von Pyrrolidin und seinen Homologen braucht also nicht durch einen besonderen Einfluß des Hetero-atoms, nämlich des Stickstoffs, erklärt zu werden; auch die Hydride der anderen 5-gliedrigen Heterocyclen — Furan und Thiophen — müssen zu dieser Reaktion befähigt sein. Die Versuche Tetrahydro-furan in Gegenwart von Platinkohle zu dehydrieren sind allerdings fehlgeschlagen⁸⁾. Deshalb interessierte uns die katalytische Dehydrierung von Thiophan umso mehr.

In den Pyrolysen-Produkten von Thiophan konnte qualitativ Thiophen nachgewiesen werden⁹⁾. Andererseits wurde Thiophan nach destruktiver Hydrierung von Thiophen (Katalysator MoS₃) isoliert¹⁰⁾. Daß auch unter den Bedingungen der katalytischen Dehydrierung Thiophan in Thiophen übergehen würde, war zu vermuten. Wir haben den Übergang von Thiophan in Thiophen durch katalytische Dehydrierung in Gegenwart von Platin-kohle und NiS auf Aluminiumoxyd als erste verwirklicht.

Die Dehydrierung von Thiophan erfolgte schwieriger und bei höheren Temperaturen als die Dehydrierung von Hexamethylen oder Pyrrolidin;

¹⁾ Wibaut u. Overhoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 735 [1928].

²⁾ Zelinsky u. Jurjew, B. **62**, 2589 [1929].

³⁾ Wibaut u. Mitarbeiter, Rec. Trav. chim. Pays-bas **49**, 1127 [1930]; Zelinsky u. Jurjew, B. **64**, 101 [1931].

⁴⁾ Jurjew u. Schenjan, Journ. allgem. Chem. **9**, 1258 [1934] (russ.).

⁵⁾ Wibaut u. Proost, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 333 [1933].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 289 [1929].

⁷⁾ Experimentelle Feststellung: Balandin u. Brussow, Journ. allgem. Chem. [1936], im Druck (russ.).

⁸⁾ Schujkin u. Tschilikina, Journ. allgem. Chem. VI, 279 [1936] (russ.).

⁹⁾ Grischkewitsch-Trachimowsky, Journ. Russ. phys.-Chem. Ges. **48**, 907 [1916].

¹⁰⁾ Moldawsky u. Prokoptschuk, Journ. prakt. Chem. **5**, 619 [1932] (russ.).

sie war von bedeutender Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Grenzkohlenwasserstoffen, Olefinen und etwas Dien-Kohlenwasserstoffen begleitet. Mit NiS auf Aluminiumoxyd als Katalysator wurden die gleichen Reaktionsprodukte wie mit Platin-Kohle erhalten; die Reaktion verlief aber energischer.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den Gasen bestanden hauptsächlich aus Butylen, das man sich durch destruktive Hydrierung des als Zwischenprodukt auftretenden Dihydro-thiophens⁷⁾ oder des Thiophens durch den auftretenden Wasserstoff entstanden denken kann.

In beiden Fällen verläuft die Reaktion über Butadien als Zwischenstufe. Die Anwesenheit von geringen Mengen der Dien-Kohlenwasserstoffe in den Reaktionsgasen sowie die Abwesenheit von Äthylenkohlenwasserstoffen spricht für die Richtigkeit des angeführten Spaltungsschemas für Thiophan und Thiophen.

Beschreibung der Versuche¹¹⁾.

Tetrahydro-thiophen wurde nach der von Bost und Conn¹²⁾ ausgearbeiteten Methode von Grischkewitsch-Trachimowsky⁹⁾ dargestellt: Bernsteinsäure-ester¹³⁾ → Tetramethylen-glykol¹⁴⁾ → 1.4-Dibrombutan¹⁵⁾ → Tetrahydro-thiophen¹²⁾.

Nach 3-maligem Destillieren des rohen Tetrahydro-thiophens über Natrium wurden 23.8 g des reinen Präparats mit folgenden Konstanten erhalten: Sdp.₇₆₆ 118.5—119.5^o; n_D^{20} : 1.5046; d_4^{20} : 0.9855. MR_D: 26.5; für C₄H₈S ber. 26.44¹⁶⁾.

Die Verbindung mit HgCl₂ schmolz nach Krystallisation aus absol. Alkohol bei 124.5—125.5^o.



Literatur-Angaben für Thiophan. Grischkewitsch-Trachimowsky⁹⁾: Sdp. 118—119^o, n_D^{18} : 1.4871; d_D^{18} : 0.9607; MR_D: 26.35. Schmp. der HgCl₂-Verbindung 124.5 bis 125.5^o. Analysen fehlen. Bost und Conn¹²⁾ geben an: Sdp. 119^o; Schmp. der HgCl₂-Verbindung 124.5^o¹⁷⁾.

Katalytische Dehydrierung von Thiophan.

Die katalytische Dehydrierung wurde in einem Glasrohr von 12 mm Innendurchmesser durchgeführt. Länge der Katalysatorschicht 30 cm. Das Reaktionsrohr wurde mit einer Kühlvorlage verbunden, die mit einer mit Cadmiumnitrat-Lösung gefüllten Waschflasche zur Absorption des bei der Reaktion entweichenden Schwefelwasserstoffs in Verbindung stand. Mittels eines Dreiweghahns konnte man diese Flasche mit dem Gas-Sammelzylinder verbinden.

Der Platinkohle-Katalysator (20% Pt) wurde nach Zelinsky und Borissow¹⁸⁾ dargestellt und im Rohr bei 180—190^o reduziert; nach einmaligem Durchleiten von Cyclohexan bei 310^o ging letzteres vollständig in Benzol über.

Der Katalysator aus Nickel auf Aluminiumoxyd (23% Ni) nach Zelinsky und Komarewsky¹⁹⁾ wurde bei allmählich bis 400^o steigender Temperatur reduziert. Die

¹¹⁾ Diplomarbeit von A. E. Borissow.

¹²⁾ Oil Gas Journ. **32**, Nr. 3, 17 [1932]. ¹³⁾ E. Fischer, B. **28**, 3255 [1895].

¹⁴⁾ Bouveault u. Blanc, Bull. Soc. chim. France **31**, 1204 [1904]; Bennet u. Mosses, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1697.

¹⁵⁾ Goldsworthy, Journ. chem. Soc. London **1931**, 484.

¹⁶⁾ Die Atomrefraktion für C—S—C (D-Linie) ist nach Price u. Twiss, Journ. chem. Soc. London **101**, 1263 [1912] angeführt.

¹⁷⁾ Ind. engin. Chem. **23**, Nr. 1, 93 [1931].

¹⁸⁾ B. **57**, 150 [1924].

¹⁹⁾ B. **57**, 667 [1924].

Prüfung seiner dehydrierenden Aktivität ergab einen mittleren Wert — es wurden 55% Cyclohexan dehydriert.

Der Nickelsulfid-Katalysator auf Aluminiumoxyd wurde aus dem vorstehenden reduzierten Präparat durch erschöpfende Sättigung mit Schwefelwasserstoff bei 350° bereitet.

Vor Beginn des Versuchs wurde die Wasserstoffzufuhr in das Reaktionsrohr unterbrochen und die Vorrichtung zum Auffangen der Reaktionsgase in das System eingeschaltet. Thiophan wurde mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Tropfen je Min. geleitet. Die Gasanalyse erfolgte in einem Apparat von Orsat-Lunge.

Platinkohle-Katalysator.

1) 3.9 g Thiophan wurden bei 315° über den Katalysator geleitet; im Gaszylinder sammelten sich 374 ccm Gas. Das erhaltene Katalysat (3.5 g) mit n_D^{20} : 1.5060 gab positive Indophenin-Reaktion.

Gasanalyse: Schwefelwasserstoff	6 %	} Wasserstoff, gebildet (NTP): 298 ccm, berechnet: 2007 ccm.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	2 %	
Wasserstoff	86 %	
Grenzkohlenwasserstoffe	5.6%	

2) 9.3 g Thiophan wurden bei 350° über denselben Katalysator geleitet. Erhalten 8.8 g Katalysat (n_D^{20} : 1.511) und 1825 ccm Gas. Die Bildung von Schwefelwasserstoff war intensiver als bei 315°.

Gasanalyse: Schwefelwasserstoff	3 %	} Wasserstoff gebildet (NTP): 1533 ccm, berechnet: 5034 ccm.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	6 %	
Wasserstoff	91 %	

Das erhaltene Katalysat wurde noch einmal über denselben Katalysator geleitet; es wurden noch 700 ccm Gas und 7.2 g Katalysat (n : 1.5130) zurückerhalten. Das Gas enthielt 562 ccm Wasserstoff (NTP). Im ganzen hatten sich also 2095 ccm (NTP) Wasserstoff gebildet.

Nach 3-maliger fraktionierter Destillation wurden aus dem Katalysat 1.6 g reines Thiophen isoliert, Sdp. 84—85°; n_D^{20} = 1.5234; d_4^{20} : 1.059.

C_4H_4S . Ber. S 38.09. Gef. S 37.92.

Nach diesen Versuchen hatte der Katalysator seine Fähigkeit, Cyclohexan zu dehydrieren, verloren.

3) 3.9 g Thiophan wurden 3-mal über eine frische Katalysatorschicht bei 400° geleitet; die aufeinanderfolgenden Katalysate besaßen die Brechungsindizes: n_D^{20} : 1.5135, 1.5210, 1.5242. Schwefelwasserstoff entstand in reichlicher Menge. Vom letzten Katalysat, das den gleichen Brechungsindizes wie Thiophen besaß, wurden 1.2 g erhalten. Nach Destillation aus einem Ladenburg-Kolben wies es folgende Konstanten auf: Sdp. 84—85°; n_D^{20} : 1.5246; d_4^{20} : 1.0596; es bestand also aus Thiophen (Ausbeute 32% d. Th.).

Gasanalyse.

	I.	II.	III.	
	Katalyse	Katalyse	Katalyse	
Ausgeschiedene Gase	1000 ccm	660 ccm	330 ccm	} Wasserstoff gebildet: Gesamtmenge (NTP) 1587 ccm, Wasserstoff ber.: 2007 ccm.
Schwefelwasserstoff	4.6 %	3 %	1.8 %	
Ungesätt. Kohlenwasserstoffe ..	8.4 %	5.8 %	2.4 %	
Wasserstoff	83.5 %	87.3 %	93.2 %	
Grenzkohlenwasserstoffe	3.0 %	3.2 %	2.1 %	

Nickel-Katalysator auf Al_2O_3 .

2.4 g Thiophan wurden bei 350° über den Katalysator geleitet und 0.5 g Katalysat mit n_D^{20} : 1.5058 gesammelt. Bildung von Schwefelwasserstoff wurde nicht beobachtet. Das Gasvolumen betrug 935 ccm. Gasanalyse: Dien-Kohlenwasserstoffe 1.6%²⁰); Butylen 13.2%; Grenzkohlenwasserstoffe 40.1%; Wasserstoff 44.4%. Auf Grund der Gasanalyse sowie des Brechungs-exponenten kann man schließen, daß die Dehydrierung von Thiophan über Nickel auf Aluminiumoxyd unter starker Zersetzung des Thiophans, sowie des entstehenden Thiophens erfolgt; der Schwefel wird dabei vom Katalysator festgehalten.

NiS auf Al_2O_3 als Katalysator.

1) 2.4 g Thiophan wurden bei 350° über den Katalysator geleitet. Das erhaltene Katalysat (0.55 g) besaß den Brechungsexponenten n_D^{20} : 1.5218. Es wurde sehr viel Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Gasmenge 873 ccm.

Gasanalyse: Schwefelwasserstoff	4.5%	} Gebildeter Wasserstoff (NTP): 461 ccm. Berechnet: 1199 ccm.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	31.5% ²¹⁾	
Wasserstoff	52.3%	
Grenzkohlenwasserstoffe	11.5%	

2) 1.2 g Thiophan wurden bei 350° über den gleichen Katalysator geleitet. Erhalten 0.28 g Katalysat, n_D^{20} : 1.5259, Gasmenge 475 ccm.

Gasanalyse: Schwefelwasserstoff	4.6%	} Wasserstoff gebildet (NTP): 285 ccm, berechnet: 599.5 ccm.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	22.4% ²¹⁾	
Wasserstoff	64.3%	
Grenzkohlenwasserstoffe	7.8%	

Die aus beiden Versuchen erhaltene Katalysate wurden zusammengegossen und aus einem Ladenburg-Kolben destilliert. Es wurden 0.6 g einer Substanz vom Sdp. $84.5-85^{\circ}$, n_D^{20} : 1.5256 und d_4^{20} : 1.0609 erhalten, die aus reinem Thiophen bestand (Ausbeute 18% d. Th.).

C_4H_4S . Ber. S 38.09. Gef. S 37.96.

Nach unseren Versuchen über die Dehydrierung von Thiophan in Gegenwart von Katalysatoren bezweifeln wir die Möglichkeit einer erschöpfenden katalytischen Entschwefelung von thiophanhaltigen Erdöl-Fractionen unter Atmosphärendruck.

²⁰⁾ Korotkow, Journ. synth. Kautschuk Nr. 4, 23 [1934] (russ.).

²¹⁾ Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bestanden zu 95—96% aus Butylen.