

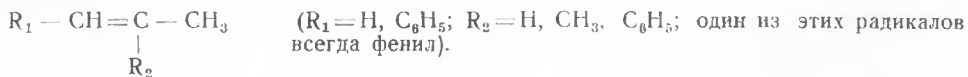
М. Г. ВОРОНКОВ и А. С. БРОУН

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ОСЕРНЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 1,2-ДИТИОЛ-3-ТИОНЫ

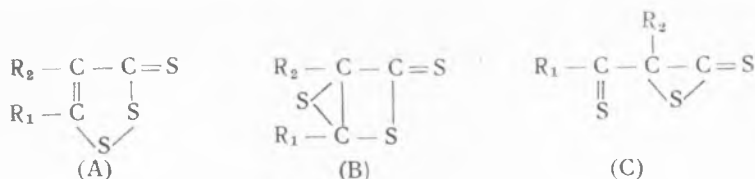
(Представлено академиком А. Н. Терениным 22 XII 1947)

Начиная с 1944 г., нами проводятся исследования в области изучения механизма реакций взаимодействия серы с непредельными соединениями и влияния строения последних на направление этих реакций. В частности, исследования проводились с фенилзамещенными олефинами с различным числом и положением фенильных групп и различным строением боковой цепи. В результате этих исследований (¹⁻⁵) нами разработан новый простой и удобный метод синтеза α - и β -фенилтиофенов и их гомологов. Одновременно было показано, что фенилтиофены образуются и при действии серы на фенилзамещенные диолефиновые углеводороды и высшие гомологи бензола. Во всех случаях тиофеновое кольцо образуется за счет интрамолекулярного замыкания в цикл через серу алифатического радикала, содержащего не менее 4 атомов углерода в виде прямой цепи.

Не излагая здесь других полученных нами результатов (⁴), остановимся на найденном нами совершенно новом направлении реакции осернения фенололефинов. Так, нагревая 1-фенилпропен-1 с серой при 190—220° С, мы получили вещество состава $C_9H_6S_3$. Далее, при действии серы в таких же условиях на 2-фенилпропен-1, 2-метил-1-фенилпропен-1 и 1,2-дифенилпропен-1 были выделены аналогичные по внешнему виду их химическим свойствам вещества состава, соответственно $C_9H_6S_3$, $C_{10}H_8S_3$ и $C_5H_{10}S_3$. Из целого ряда изученных нами фенилолефинов (⁴) оказалось, что новое направление реакции осернения имеет место лишь для 4 вышеупомянутых углеводородов. Таким образом было найдено, что эта реакция имеет место в случае фенилпропенов строения:



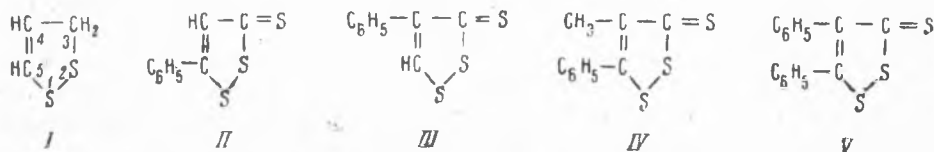
Реакция протекает, как с несомненностью указывают данные анализа и определения молекулярного веса, с внедрением в молекулу фенилолефина 3 атомов серы и отщеплением в виде сероводорода 4 водородных атомов и приводит к образованию ароматических соединений, содержащих характерную группировку $>C_3S_3$. При окислении всех полученных веществ разбавленной азотной кислотой или перекисью водорода образуется бензойная кислота. Это исключает возможность вступления серы в ароматическое ядро. На основании этих данных для полученных сернистых соединений можно предложить лишь три структурные формулы (А, В и С):



Однако структуры (B) и (C) приходится отвергнуть, во-первых, вследствие их стерической маловероятности и, во-вторых, из-за того, что полученные продукты осернения фенилпропенов, в отличие от соединений с этиленсульфидным циклом $\begin{array}{c} \diagup C - C \diagdown \\ | \quad | \\ S \end{array}$ (присутствующим в

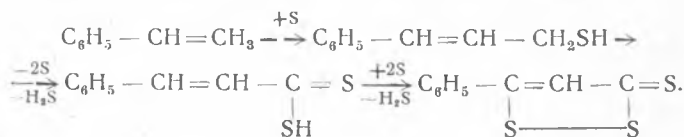
структурах (B) и (C)), являются веществами устойчивыми к щелочам (на холоду) и щелочным металлам, повышенным температурам (перегоняются в вакууме без разложения) и не полимеризующимися ни в каких условиях.

Поэтому мы остановились на структуре (A), содержащей гетероцикл 1,2-дителиола (6) (см. I) и являющейся фенилированным 1,1-дителиол-3-тионом (тиодителиолоном). Следовательно, соединение, полученное при действии серы на 1-фенилпропен-1 ($C_6H_5 - CH=CH - CH_3$), представляет 5-фенил-1,2-дителиол-3-тион (II). Соединение $C_9H_9S_3$ из 2-фенилпропена-1 ($CH_2=C(C_6H_5) - CH_3$) является 4-фенил-1,2-дителиол-3-тионом (III), а соединения из 2-метил-1-фенилпропена-1 ($C_6H_5 - CH=CH - CH_3$) и из 1,2-дифенилпропена-1 ($C_6H_5 - CH=C(C_6H_5) - CH_3$) представляют, соответственно, 4-метил-5-фенил-1,2-дителиол-3-тион и 4,5-дифенил-1,2-дителиол-3-тион ((IV) и (V)).



Таким образом, нами синтезированы все возможные моно- и дифенил-1,2-дителиол-3-тионы и один из двух возможных изомеров метилдифенил-1,2-дителиол-3-тиона*. Синтезировать второй из этих изомеров — 5-метил-4-фенил-1,2-дителиол-3-тион, равно как и высшие замещенные в гетероциклическом ядре алкилфенилтиодителиолы, при реакции осернения фенололефинов не удастся. Это объясняется тем, что исходные углеводороды, которые могли бы при действии серы перейти в вышеуказанные тиодителиолы, содержат 4 и более атомов углерода в виде прямой цепи и превращаются благодаря этому в соответствующие производные фенилтиофена (1-5).

Предположительный механизм реакции осернения фенилпропенов, приводящей к образованию фенилированных 1,2-дителиол-3-тионов, представляется нам следующим образом. При действии серы на исходный фенололефин происходит замещение в α -метильной группе (соседней с двойной связью). Образующийся таким образом β, γ -непредельный меркаптан реагирует с серой с образованием карбонитиоколической кислоты. Последняя, отщепляя молекулу сероводорода, образует с серой соответствующий фенилтиодителиол:



* Нами также показано, что образование производных 1,2-дителиол-3-тиона имеет место и при реакции осернения алифатических олефинов.

Синтезированные нами новые гетероциклические соединения — фенилированные тиодитиолонны — получались нагреванием соответствующих фенилпропенов с 3—4 эквивалентами серы (т. е. брался некоторый избыток фенилолефина) при 195—220° до полного прекращения выделения сероводорода. Реакционная смесь экстрагировалась кипящим спиртом. Горячий спиртовой раствор обрабатывался для удаления свободной серы металлической ртутью и фильтровался. Выпавшие при охлаждении кристаллы перекристаллизовывались несколько раз из спирта или ацетона (4,5-дифенилтиодитиолон — из лигроина). Все полученные вещества представляют очень хорошо кристаллизующиеся вещества с интенсивной красно-оранжевой окраской (в порошке ярко оранжевой), плавящиеся в кроваво-красные жидкости и растворимые в обычных органических растворителях.

Приведем некоторые характеристики полученных фенилированных тиодитиолоннов.

4,5-дифенил-1,2-дитиол-3-тион: мелкие карминово-красные блестящие иголки. Выход до 80%; т. пл. 160,5°.

Найдено %: С 62,93, 62,87; Н 3,52, 3,54; S 33,44, 33,47.
 $C_{13}H_{10}S_3$. Вычислено %: С 62,90; Н 3,52; S 33,58.
 Найдено: M 282,8, 279,7.
 $C_{13}H_{10}S_3$. Вычислено: M 286,4.

4-метил-5-фенил-1,2-дитиол-3-тион: красивые оранжево-красные, прозрачные, сильно блестящие удлинённые таблички с хорошо образованными гранями. Выход до 80%; т. пл. 104,8°; $d_4^{10} = 1,450$.

Найдено %: С 53,57; Н 3,30, 3,38; S 42,90, 42,98.
 $C_{10}H_8S_3$. Вычислено %: С 53,53; Н 3,59; S 42,87.
 Найдено: M 222,2, 222,7.
 $C_{10}H_8S_3$. Вычислено: M 224,3.

Результаты гониометрического и рентгенографического исследования см. (7).

4-фенил-1,2-дитиол-3-тион: игольчатые оранжевые кристаллы. Выход 42%; т. пл. 122,8°.

Найдено %: S 45,86, 45,92.
 $C_9H_6S_3$. Вычислено %: S 45,73.
 Найдено: M 210,9, 211,0.
 $C_9H_6S_3$. Вычислено: M 210,3.

5-фенил-1,2-дитиол-3-тион: длинные тонкие красно-оранжевые иглы. Выход 30%; т. пл. 123,2°.

Найдено %: S 45,50, 45,55.
 $C_9H_6S_3$. Вычислено %: S 45,73.
 Найдено: M 214,2, 215,0.
 $C_9H_6S_3$. Вычислено: M 210,3.

Все полученные фенилированные тиодитиолонны при окислении разбавленной азотной кислотой или перекисью водорода образуют бензойную кислоту. С иодастым метилом очень легко (при нагревании — моментально) образуют труднорастворимые кристаллические иодметилаты красного цвета. Легко дают устойчивое вишнево-красное окрашивание с реактивом Гроте (нитропруссид натрия + щелочь). С ацетоновым раствором бромной ртути моментально образуют характерный ярко желтый осадок ртутного производного (кроме дифенилтиодитиолонна), плавящийся с разложением. С бромом образуют продукты присоединения. Не реагируют с водой, концентрированной соляной кислотой, щелочами (на холоду) и с металлическим натрием.

Изучение открытой нами реакции и производных 1,2-дитиол-3-тиона продолжается.

Химический факультет
Ленинградского государственного университета

Поступило
22 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Броун и М. Г. Воронков, ЖОХ, **17**, 1162 (1947). ² М. Г. Воронков и А. С. Броун, ЖОХ, **18**, № 1 (1948). ³ А. С. Броун и М. Г. Воронков, Научн. бюлл. ЛГУ, № 18, 11, 14 (1947); № 20 (1947). ⁴ М. Г. Воронков, Диссертация, 1947. ⁵ А. С. Броун и М. Г. Воронков, ДАН, **59**, № 7 (1948). ⁶ A. M. Patterson and L. T. Capell, The Ring. Index, N. Y., 1940, p. 43. ⁷ А. И. Заславский и Ю. Д. Кондрашов, ДАН, **59**, № 8 (1948).