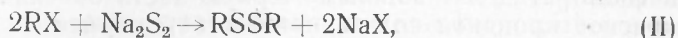
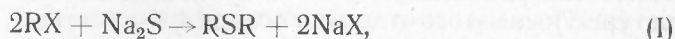


В. О. ЛУКАШЕВИЧ и Р. С. ЧЛЕНОВА

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 25 V 1950)

Синтез моно- и дисульфидов ароматического ряда часто осуществляется согласно схемам (I) и (II):



где X обозначает подвижный атом галоида или нитрогруппу. Этим путем хорошо удается получить многие производные бензольного ряда*. Что касается ряда нафталина, то здесь не всегда процесс проходит однозначно. Так, например, Ходжсон и Лей⁽²⁾ при кипячении спиртовых растворов хлорнитронафталинов с двусернистым натрием получали смеси соответствующих моно- и дисульфидов; Хоогевен⁽³⁾ при взаимодействии 1-хлор-2-нитронафталина (2 мол.) с Na_2S_2 (1 мол.) получил, как выяснилось впоследствии⁽²⁾, вместо предполагавшегося дисульфида 2,2'-динитро-1,1'-динафтилсульфид.

Необходимо отметить еще удивительное наблюдение Ходжсон и Лей⁽⁴⁾: согласно их данным, при взаимодействии 1,4-нитронафтилмеркаптида натрия с 2,1-хлорнитробензолом и 2,1-хлорнитронафталином вместо ожидаемых смешанных моносulfидов получают совершенно другие, а именно: 4-нитронафтил-4'-нитрофенил-1,1'-сульфид (т. пл. 236—238°) и 4,4'-динитродинафтил-1,1'-сульфид. Авторы объясняют эти факты какой-то странной „перегруппировкой“.

Как нитронафтилмеркаптаны, так и нитронафтилтиомеркаптаны до сих пор не были известны. Мы решили поэтому попытаться синтезировать эти вещества и изучить их свойства, что, как мы полагали, должно было дать ключ к пониманию аномалий при реакциях сернистых соединений этого ряда.

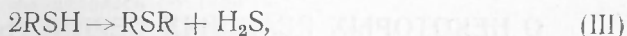
Для синтеза меркаптанов поступают следующим образом. Раствор соответствующего хлорнитронафталина в метиловом спирте (4 г в 160 мл) в атмосфере азота смешивают со спиртовым раствором сернистого натрия (1,5 г в 40 мл). Концом реакции считается отсутствие сероводорода в подкисленной пробе⁽²⁾. Реакция с 1,4-хлорнитронафталином при 20° заканчивается через 8 час., с 1,2-изомером — через 4 часа; 2,1-хлорнитронафталин менее реактивен: требуется 12-часовое подогревание при 40°. После подкисления разбавленной водой растворов меркаптидов выделяются светложелтые осадки меркаптанов. Их можно очистить, растворяя в спиртовой щелочи и снова выделяя

* Литературу см. В. О. Лукашевич и М. М. Сергеева⁽¹⁾.

соляной или уксусной кислотой. Нитронафтилмеркаптаны представляют собой светложелтые иглы, легко растворимые в бензоле и эфире, труднее в спирте. 1,4-нитронафтилмеркаптан плавится при 77—79°, 1,2-изомер — при 70—73°, 2,1-нитронафтилмеркаптан — при 98—100°.

Нитронафтилмеркаптаны в спиртовых растворах быстро окисляются на воздухе; напротив, растворы меркаптидов сравнительно очень устойчивы. При хранении спиртового раствора 4-нитронафтилмеркаптана без доступа воздуха через некоторое время стал выпадать осадок 4,4'-динитродинафтил-1,1'-сульфида почти в чистом состоянии (т. пл. 235—237°), наряду с этим наблюдалось обильное выделение сероводорода.

Таким образом, 4-нитронафтилмеркаптан в отсутствие окислителей оказывается способным к превращению (III):



реакции, которая обычно имеет место лишь в жестких условиях, например, при перегонке меркаптанов (5).

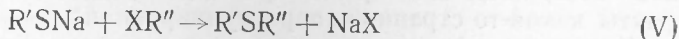
Мы проследили также за поведением нитронафтилмеркаптидов натрия в спиртовых растворах. Спиртовый раствор 1,4-нитронафтилмеркаптида натрия (1,64 г меркаптана, 125 мл метилового спирта, 0,32 г едкого натра) оставляют на 14 суток под азотом при комнатной температуре. После этого отделяют осадок 4,4'-динитро-1,1'-динафтилсульфида, и фильтрат делят пополам. Первую часть окисляют в щелочной среде красной кровяной солью, причем оставшийся в растворе меркаптид переходит в дисульфид; вторую половину окисляют перекисью водорода в щелочной среде*, отфильтровывают дисульфид и добавляют BaCl_2 для осаждения SO_4^{2-} . Из расчета на исходный меркаптид получено: 69,8% 4,4'-динитродинафтилсульфида (1,05 г), 29,4% 4,4'-динитродинафтилдисульфида (0,48 г) и 72,8% Na_2S (0,68 г BaSO_4).

Отсюда следует, что 4-нитронафтилмеркаптид в отсутствие окислителей реагирует согласно схеме (IV):



2,1-нитронафтилмеркаптид гораздо устойчивее: в аналогичных условиях после 14-суточного стояния мы смогли регенерировать свыше 96% исходного меркаптида.

В свете установленных особенностей 4,1-нитронафтилмеркаптана интересно было обследовать поведение его в реакциях образования смешанных моносульфидов по схеме (V):



(X — подвижный атом галоида или нитрогруппа).

Оказалось, что если подвижный заместитель достаточно реакционно-способен, то образование соответствующих моносульфидов происходит нормально. Так, мы без всякого труда получили 4-нитронафтил-2',4'-динитрофенилсульфид (т. пл. 192—193,5°) и 4-нитронафтил-2'-нитрофенилсульфид (т. пл. 156—157°) с очень хорошими выходами при взаимодействии 4-нитронафтилмеркаптида с 1,2,4-хлординитробензолом и 1,2-динитробензолом в растворах метилового спирта. Совершенно иное получается в тех случаях, где вторая компонента мало активна. Если взять, по примеру Ходжсон и Лей, 2-хлор-1-нитронафталин, причем для того, чтобы прошла реакция, требуется нагревание (60°, 16 час.), то, наряду с неизменным 2,1-хлорнитронафталином, получается 4,4'-динитронафтилсульфид с выходом 36%, считая на взятый 4-нитронаф-

* При подкислении раствора меркаптида (в отдельной пробе) появляется резкий запах сероводорода.

тилмеркаптан. В том, что 4,4'-динитродинафтилсульфид образовался здесь по схеме (IV), вряд ли могут быть какие-либо сомнения.

Синтез 4-нитронафтил-4'-нитрофенилсульфида, вещества, за которое Ходжсон и Лей ошибочно приняли все тот же 4,4'-динитродинафтилсульфид, мы осуществили путем взаимодействия 4,1-нитрофенилмеркаптана (2,12 г) в растворе рассчитанного количества едкого натра в метиловом спирте (50 мл) с 1,4-хлорнитронафталином (2,9 г) в метиловом спирте (130 мл) при комнатной температуре. На следующий день выпавший осадок обрабатывают сероуглеродом и перекристаллизовывают из лигроина. Полученный 4-нитронафтил-4'-нитрофенилсульфид (3,65 г) имеет т. пл. 147—148,5° вместо указываемой Ходжсон и Лей 236—238°.

Два остальные нитронафтилмеркаптиды — 1,2- и 2,1-изомеры — гладко реагируют с 1,2,4-хлординитробензолом в растворе метилового спирта, количественно образуя 1-нитронафтил-2',4'-динитрофенил-2,1'-сульфид с т. пл. 234,5—235° и 2-нитронафтил-2',4'-динитрофенилсульфид с т. пл. 199—201°.

Далее мы синтезировали нитронафтилтиомеркаптиды действием двусернистого натрия на изомерные хлорнитронафталины в метиловом спирте. Испытания, сходные с теми, которые были описаны нами ранее (1), указали, что наиболее устойчивым из трех испытанных тиомеркаптидов является 1,2-нитронафтилтиомеркапид; 4,1-нитронафтилтиомеркапид менее устойчив; совершенно нестойк 2,1-нитронафтилтиомеркапид, разрушающийся полностью при комнатной температуре уже через 1 час после смешивания раствора 2-нитро-1-хлорнафталина в метиловом спирте (1,0 г в 40 мл) со спиртовым раствором двусернистого натрия (0,535 г в 10 мл). Через час после смешивания растворов количество серы, выделившейся из раствора, равно 49% всей серы во взятой навеске.

Таким образом, становится понятной причина получения Хоогевен 2,2'-динитро-1,1'-динафтилсульфида вместо соответствующего дисульфида при взаимодействии 2-нитро-1-хлорнафталина с Na_2S_2 .

Следующим фактом, который привлек к себе наше внимание, явилось неожиданное и гладкое образование 5,5'-дихлор-2,2'-диоксидифенилтрисульфида (6) и 2,4,5-2',4',5'-гексахлордифенилтрисульфида при умеренном нагревании *n*-хлорфенола и, соответственно, 1,2,4-трихлорбензола с хлористой серой. Трисульфиды ароматического ряда — вещества почти неизученные, однако то, что нам известно, например, о свойствах динитродифенилтрисульфидов (1), свидетельствует как будто бы о том, что трисульфиды — вещества нестойкие. Поэтому для понимания гладкого получения вышеназванных трисульфидов требовались добавочные исследования.

Зная из литературы, что диарилдисульфиды устойчивы к действию серы (7), мы все же предприняли попытки получить трисульфиды путем нагревания некоторых диарилсульфидов с серой в бензоле.

Эти наши опыты не увенчались успехом: если после полного испарения бензола удалить из остатка серу сероуглеродом или взять органическую часть в эфир (в случае легко растворимых дисульфидов) и таким образом отделиться от серы, неизменно получаются исходные дисульфиды, иногда немного загрязненные.

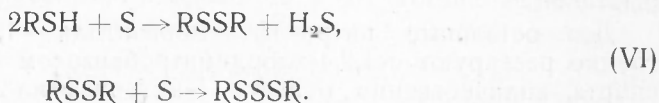
Совершенно к иным результатам мы пришли в отдельных случаях, добавляя к бензольному раствору дисульфида с серой спирт.

Если действовать, например, следующим образом: растворить 2,4,5-2',4'-5'-гексахлоридифенилдисульфид (0,5 г) в бензоле (10 мл), смешать с равномолекулярным количеством серы в бензоле (2,5 мл) при комнатной температуре и добавить метиловый спирт (12 мл), тотчас же выкристаллизовывается чистый диарилтрисульфид (0,53 г) с т. пл. 161—162°. Хорошо известно, что в таких растворителях, как бензол,

молекулярный вес серы очень велик (S_8); весьма возможно, что добавление спирта способствует диссоциации молекул серы и повышению ее реакционности.

До сих пор мы получили 2,5-2',5'-тетрахлордифенилтрисульфид (т. пл. 138—139°) и 2,5-2',5'-тетрабромдифенилтрисульфид (т. пл. 164—165°); выходы всех полученных трисульфидов количественны.

Совершенно так же, т. е. с образованием трисульфидов, реагируют с серой и соответствующие меркаптаны. Как известно из литературы (8), при действии серы на меркаптаны образуются соответствующие дисульфиды. Таким образом, имеется достаточно оснований предполагать, что реакция образования трисульфидов проходит в две стадии:



В литературе имеются указания на то, что диарилдисульфиды стойки к действию ртути: например, дифенилдисульфид даже при 200° лишь в небольшой степени (на 7%) превращается в фенолмеркаптит ртути (9).

В противоположность этому мы нашли, что многие полигаллоид-арилсульфиды реагируют с металлической ртутью уже при комнатной температуре. Встряхивая бензольные растворы этих дисульфидов со ртутью, мы пришли к соответствующим меркаптидам: 2,5-дихлорфенилмеркаптит ртути имеет т. пл. 251—252°; 2,4,5-трихлорфенилмеркаптит 280—282°; пентахлорфенилмеркаптит плавится около 360°.

Возможно, что легкость образования меркаптидов ртути находится в прямой связи со способностью этих дисульфидов к образованию свободных радикалов с одновалентным атомом серы (10).

Государственный научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
24 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. О. Лукашевич и М. М. Сергеева, ДАН, 67, 1041 (1949); ЖОХ, 19, 1493 (1949). ² Н. Hodgson and E. Leigh, Journ. Chem. Soc., 1937, 1352. ³ A. Hoogeven, Rec. Trav. Chim., 50, 37 (1931). ⁴ Н. Hodgson and E. Leigh, Journ. Chem. Soc., 1938, 1031. ⁵ P. Sabatier et A. Mailhe, C. R., 150, 1569 (1910); Zbl., 2, 790 (1910). ⁶ М. М. Richter, Ber., 49, 1025 (1916). ⁷ В. Holmberg, Ann., 359 81 (1908). ⁸ H. Wuyts, Bl. (4), 5, 409 (1863); G. L. Wendt, S. H. Diggs, Ind. Eng. Chem., 16, 1113 (1924); ам. пат., 2349191; Chem. Abstr., 710 (1945). ⁹ H. Lecher, Ber., 58, 417 (1925); 48, 1425 (1915). ¹⁰ A. Schönberg et al., Ber., 66, 1932 (1933); 65, 1864 (1932); Naturwiss., 21, 561 (1933); Zbl., 2, 3845 (1933).