

ХИМИЯ

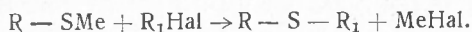
И. Н. ТИЦ-СКВОРЦОВА, С. Я. ЛЕВИНА, А. И. ЛЕОНОВА и Т. А. ДАНИЛОВА

**СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ КОНСТАНТЫ СМЕШАННЫХ СУЛЬФИДОВ
С ЧИСЛОМ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ $C_{11} - C_{20}$**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 IV 1950)

Смешанные сульфиды, синтез и константы которых даны в этом сообщении, получены нами впервые и в литературе не описаны.

Эти сульфиды были получены общим методом синтеза смешанных сульфидов, а именно, взаимодействием металлических производных тиолов с соответствующими галогенидами согласно уравнению:



Методика получения этих сульфидов такова: в реакцию берутся эквимолекулярные количества тиола, едкой щелочи, калиевой или натриевой, и галоидного алкила. Аппаратура, в которой ведется синтез, состоит из круглодонной колбы, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником. Едкая щелочь растворяется при нагревании на водяной бане в $1\frac{1}{2}$ или 2 молях этилового или метилового спирта. В раствор спиртовой щелочи, не прекращая нагревания, прикапывается тиол. По прибавлении всего тиола реакционная масса нагревается 30 мин. при $60 - 70^\circ$. Затем, поддерживая баню при той же температуре, прибавляют по каплям галоидный алкил. При этом обычно сразу же начинает выпадать белый осадок галогенида металла. По прибавлении всего галоидного алкила реакционная смесь нагревается еще $1\frac{1}{2} - 2$ часа при $60 - 70^\circ$. Сульфид отделяется в виде маслянистого слоя. По охлаждении в колбу прибавляют воду, в которой галогенид металла растворяется. Сульфид экстрагируется эфиром, эфирная вытяжка промывается 10% раствором щелочи для удаления непрореагировавшего меркаптана, водой до нейтральной реакции и сушится хлористым кальцием. По отгонке эфира полученный сульфид фракционируется в вакууме. О случаях отступления от данной методики будет указано при синтезе соответствующего сульфида.

При расчетах молекулярных рефракций атомная рефракция сульфидной серы принималась нами, согласно данным ⁽¹⁾, равной 7,97.

Одновременные анализы углерода, водорода и серы делались по методике, разработанной М. О. Коршун с сотрудниками ^(2,3).

1. Фенилдецилсульфид $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$. Мол. вес 250

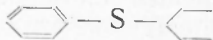
Этот жирно-ароматический сульфид был получен взаимодействием тиофенолята калия с децилбромидом.

Получение фенилдецилсульфида велось по стандартной методике. Выход 84,4% теории.

Константы фенилдецилсульфида: т. кип. $170 - 171^\circ / 5$ мм; т. пл. 21° ; $n_D^{24} = 1,5213$; $d_4^{24} = 0,9341$; $MR_D = 81,47$.

Для $C_{16}H_{26}SF_3$ вычислено $MR_D = 80,46$; инкремент 1,01.


Найдено %: С 76,84; 76,89; Н 10,15; 10,28
 $C_{16}H_{26}S$. Вычислено %: С 76,8; Н 10,4

2. Фенилциклопентилсульфид . М. в. 178.
Фенилциклопентилсульфид, построенный из ароматического и циклопентанового колец, был синтезирован из тиофенолята калия и циклопентилбромидом.

Синтез фенилциклопентилсульфида проводился по стандартной методике. Выход 65% теории. Константы фенилциклопентилсульфида: т. кип. $139,5^\circ/13$ мм; $n_D^{20} = 1,5740$; $d_4^{20} = 1,0571$; $MR_D = 55,62$.

Для $C_{11}H_{14}SE_3$ вычислено: $MR_D = 55,17$.

Найдено %: С 73,88; 74,15; Н 7,82; 7,82
 $C_{11}H_{14}S$. Вычислено %: С 74,08 Н 7,92


3. Циклогексилдецилсульфид . М. в. 256
Этот жирно-нафтеновый сульфид был синтезирован взаимодействием натриевого производного циклогексантиола с децилбромидом.

Синтез циклогексилдецилсульфида проводился по стандартной методике. Выход 62% теории. Константы: т. кип. $164-165^\circ/2$ мм; $n_D^{20} = 1,4820$; $d_4^{20} = 0,8846$; $MR_D = 82,48$.

Для $C_{16}H_{32}S$ вычислено $MR_D = 81,86$.

Найдено %: С 75,14; 75,02; Н 12,71; 12,57; S 12,65; 12,66
 $C_{16}H_{32}S$. Вычислено %: С 75,0 Н 12,5 S 12,5

Опыт получения циклогексилдецилсульфида взаимодействием децилмеркаптида натрия с циклогексилбромидом дал худшие результаты. Выход сульфида равен 17%, что обусловлено побочной реакцией образования циклогексена из циклогексилбромидом, идущей под влиянием щелочи.

4. Циклопентилдецилсульфид . М. в. 242.
Этот сульфид отличается от предыдущего тем, что в его состав вместо циклогексанового входит циклопентановое кольцо.

Циклопентилдецилсульфид был синтезирован взаимодействием калиевого меркаптида циклопентантиола с децилбромидом. Выход 72% теории. Константы: т. кип. $158^\circ/2$ мм; $n_D^{20} = 1,4786$; $d_4^{20} = 0,8833$; $MR_D = 77,72$.

Для $C_{15}H_{30}S$ вычислено $MR_D = 77,24$.

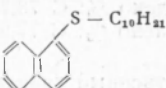
Найдено %: С 74,35; 74,25; Н 12,55; 12,49; S 13,28; 13,18
 $C_{15}H_{30}S$. Вычислено %: С 74,29 Н 12,48 S 13,23

5. Циклогексилциклопентилсульфид . Мол. вес 184.

Циклогексилциклопентилсульфид, построенный из двух различных нафтенных колец, был синтезирован взаимодействием калиевого меркаптида циклогексантиола с циклопентилбромидом. Выход 67% теории. Константы: т. кип. $119-120^\circ/3$ мм; $n_D^{20} = 1,5118$; $d_4^{20} = 0,9692$; $MR_D = 56,90$.

Для $C_{11}H_{20}S$ вычислено $MR_D = 56,57$.

Найдено %: C 71,67; 71,56; H 11,12; 11,15; S 17,35; 17,34
 $C_{11}H_{20}S$. Вычислено %: C 71,73 H 10,87 S 17,38

6. α -нафтилдецилсульфид . Мол. вес 300.

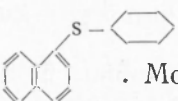
Нафтилдецилсульфид, имеющий в своем составе нафталиновый и жирный радикалы, был синтезирован из α -тионафтолята калия и децилбромидом.

При синтезе α -нафтилдецилсульфида было сделано отклонение от стандартной методики, состоящее в том, что реакция велась не при $60-70^\circ$, как обычно, а при нагревании на глицериновой бане при $120-130^\circ$.

Выход α -нафтилдецилсульфида равен 72% теоретического. Константы: т. кип. $234-235^\circ/7-8$ мм; $n_D^{20} = 1,5714$; $d_4^{20} = 0,9893$; $MR_D = 99,64$.

Для $C_{20}H_{28}SF_5$ вычислено $MR_D = 95,80$; инкремент 3,84.

Найдено %: C 79,94; 79,92; H 9,54; 9,53; S 10,67; 10,69
 $C_{20}H_{28}S$. Вычислено %: C 80,0 H 9,33; S 10,66

7. α -нафтилциклогексилсульфид . Мол. вес 242.

Нафтилциклогексилсульфид, построенный из нафталинового и циклогексанового колец, был получен из α -тионафтолята натрия и циклогексилбромидом.

Синтез α -нафтилциклогексилсульфида проводился в условиях, описанных для предыдущего препарата, т. е. при нагревании на глицериновой бане до 120° .

Выход α -нафтилциклогексилсульфида 31,4% теоретического.

Низкий выход сульфида объясняется побочной реакцией образования циклогексена. Исходный циклогексилбромид на 35% превратился в циклогексен.

Константы полученного α -нафтилциклогексилсульфида: т. кип. $201-202^\circ/7$ мм; $n_D^{20} = 1,6306$; $d_4^{20} = 1,0953$; $MR_D = 78,64$.

Для $C_{16}H_{18}SF_5$ вычислено $MR_D = 75,12$; инкремент 3,52.

Найдено %: C 79,39; 79,36; H 7,47; 7,55; S 13,18; 13,28
 $C_{16}H_{18}S$. Вычислено %: C 79,34 H 7,43 S 13,22

8. β -тетралилциклогексилсульфид . Мол. вес 246.

β -тетралилциклогексилсульфид, имеющий в своем составе тетралинное и циклогексановое кольца, был получен из натриевого производного β -тиотетралола и циклогексилхлорида.

Получение β -тетралилциклогексилсульфида проводилось при нагревании реакционной смеси на глицериновой бане при 120° .

Выход 34,9% теории. Низкий выход сульфида объясняется побочной реакцией образования циклогексена, получающегося из циклогексилхлорида под влиянием спиртовой щелочи.

Поставленные опыты получения тетралилциклогексилсульфида, исходя из циклогексилбромидом, дали еще более низкий выход сульфида. Понижение температуры опыта также привело к снижению выхода. Предположение, что калийная спиртовая щелочь в большей степени содействует образованию циклогексена, чем натронная щелочь, подтвердилось при замене меркаптида натрия меркаптимом калия.

Константы полученного β -тетралициклогексилсульфида: т. кип. 187,5—188,5°/3 мм; $n_D^{20} = 1,5800$; $d_4^{20} = 1,0543$; $MR_D = 77,65$.

Для $C_{16}H_{22}SF_3$ вычислено $MR_D = 75,92$; инкремент 1,72.

Найдено %: С 78,28; 78,11; Н 8,95; 8,96; S 13,03; 12,94
 $C_{16}H_{22}S$. Вычислено %: С 77,99 Н 9,00 S 13,01

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. S. Price and D. F. Twiss, Journ. Chem. Soc., **101**, 1264 (1912). ² М. О. Коршун и Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, 1949, стр. 51.
³ М. О. Коршун и Н. С. Шевелева, ДАН, **60**, 63 (1948).