

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 C₁₁ — C₂₀**

(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 1½ или 2 молях этилового или метилового спирта. В раствор спиртовой щелочи, не прекращая нагревания, приkapывается тиол. По прибавлении всего тиола реакционная масса нагревается 30 мин. при 60—70°. 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 1½—2 часа при 60—70°. Сульфид отделяется в виде маслянистого слоя. По охлаждении в колбу прибавляют воду, в которой галогенид металла растворяется. Сульфид экстрагируется эфиrom, 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 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{S}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$. 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°/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. Фенилцикlopентилсульфид  — S — . М. в. 178.

Фенилцикlopентилсульфид, построенный из ароматического и цикlopентанового колец, был синтезирован из тиофенолята калия и цикlopентилбромида.

Синтез фенилцикlopентилсульфида проводился по стандартной методике. Выход 65% теории. Константы фенилцикlopентилсульфида: 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  — S — $C_{10}H_{21}$. М. в. 256

Этот жирно-наftenовый 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 циклогексилбромида, идущей под влиянием щелочи.

4. Цикlopентилдецилсульфид  — S — $C_{10}H_{21}$. М. в. 242.

Этот сульфид отличается от предыдущего тем, что в его состав вместо циклогексанового входит цикlopентановое кольцо.

Цикlopентилдецилсульфид был синтезирован взаимодействием калиевого меркаптида цикlopентантиола 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. Циклогексилцикlopентилсульфид  — S — . Мол. вес 184.

Циклогексилцикlopентилсульфид, построенный из двух различных наftenовых колец, был синтезирован взаимодействием калиевого меркаптида циклогексантиола с цикlopентилбромидом. 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 -нафтилдесилсульфид  . Мол. вес 300.

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

При синтезе α -нафтилдесилсульфида было сделано отклонение от стандартной методики, состоящее в том, что реакция велась не при 60—70°, как обычно, а при нагревании на глицериновой бане при 120—130°.

Выход α -нафтилдесилсульфида равен 72% теоретического. Константы: т. кип. 234—235° /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 циклогексилбромида.

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° /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 тетралиновое 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 циклогексилбромида, 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 меркаптидом калия.

Константы полученного β -тетралилциклогексилсульфида: 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).