

Б. М. МИХАИЛОВ и А. Н. БЛОХИНА

## О НОВОМ ТИПЕ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ТИОЛОВЫМИ И НЕНАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

ДЕЙСТВИЕ ТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА АНТРАЦЕН И ЕГО ГОМОЛОГИ

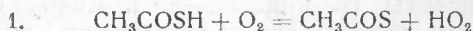
(Представлено академиком Б. А. Казанским 17 VII 1951)

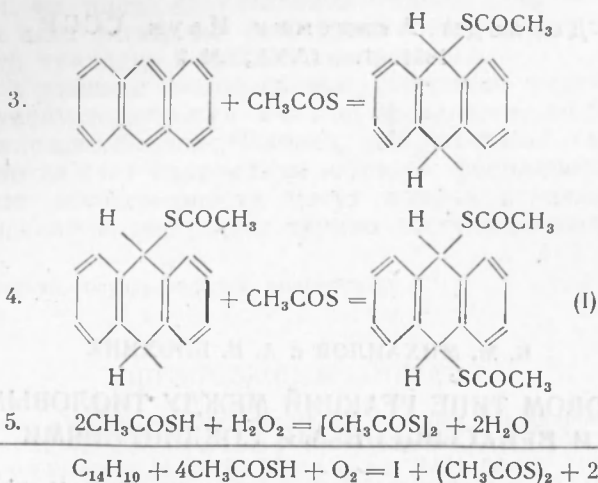
Различные классы непредельных соединений способны реагировать с меркаптанами и тиокислотами. Реакция заключается в присоединении фрагментов RS и H по месту двойной связи, причем возможны вариации порядка присоединения — в зависимости от условий реакция идет по привалу Марковникова или вопреки ему. Последнее направление катализируется следами перекисей или кислорода (1).

Поскольку антрацен проявляет себя во многих отношениях как ненасыщенное соединение, казалось, что он также должен обладать свойством присоединять тиолы. Поставленные в этом направлении опыты показали, что антрацен действительно реагирует с тиоуксусной кислотой, но реакция протекает по совершенно иному типу, чем это было до сих пор известно для превращений подобного рода веществ. Именно, оказалось, что при взаимодействии антрацена и тиоуксусной кислоты происходит присоединение к ненасыщенному соединению не молекулы тиола, а двух радикалов  $\text{CH}_3\text{COS}^\cdot$ , так что в результате образуются цис-транс-изомеры 9,10-дитиоацетил-9,10-дигидроантрацена (I).

Далее, в ходе выяснения судьбы водородных атомов кислоты было найдено, что реакция между антраценом и тиоуксусной кислотой сопровождается одновременным поглощением кислорода в равномолекулярном количестве. Скорость процесса определяется условиями, облегчающими взаимодействие кислорода и жидкой фазы, а степень его завершенности — количеством вступившего в реакцию кислорода. Реакция не идет в герметически закрытых сосудах, требует для своего завершения нескольких дней при условии свободного доступа воздуха к покоящейся реакционной массе и заканчивается в несколько минут, если суспензию антрацена в тиоуксусной кислоте энергично встряхивать в атмосфере кислорода.

В продуктах реакции, помимо цис-транс-изомеров (I), были обнаружены диацетилдисульфид и вода. Образование последних двух веществ наряду с соединением (I), а также участие кислорода в равномолекулярных количествах по отношению к другим компонентам дает основание представить процесс в виде следующего ряда последовательных реакций:





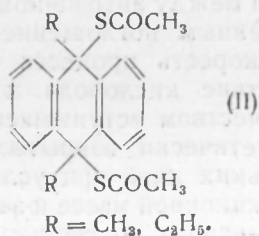
Кислород отщепляет тиоуксусную кислоту, образуя радикалы  $\text{CH}_3\cdot\text{COS}$  и  $\text{HO}_2\cdot$ . Последний реагирует в свою очередь с тиоуксусной кислотой, превращаясь в перекись водорода и давая еще радикал  $\text{CH}_3\text{COS}\cdot$ .

Антрацен ступенчато присоединяет радикалы  $\text{CH}_3\text{COS}\cdot$  и превращается в соединение I. Присоединение двух однородных группировок  $\text{CH}_3\text{COS}\cdot$  служит доказательством течения реакции по радикальному механизму.

Образующаяся в процессе реакции перекись водорода окисляет избыток тиоуксусной кислоты в диацетилдисульфид и воду. В пользу такого пути его образования говорит получение диацетилдисульфида в большом количестве, примерно равном основному продукту реакции I.

Отдельными опытами нами установлено, что перекись водорода действительно способна гладко окислять тиоуксусную кислоту в диацетилдисульфид.

Аналогично реагирует тиоуксусная кислота и с гомологами антрацена. При действии тиоуксусной кислоты на 9,10-диметилантрацен или 9,10-диэтилантрацен в условиях доступа кислорода получаются, соответственно, 9,10-дитиоацетил-9,10-диметил-9,10-дигидроантрацен (II,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) и 9,10-дитиодиацетил-9,10-диэтил-9,10-дигидроантрацен (II,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ).



### Экспериментальная часть

#### Действие тиоуксусной кислоты на антрацен в присутствии кислорода

9,10-дитиоацетил-9,10-дигидроантрацен. В 0,2-литровую колбу, наполненную кислородом, помещают суспензию 6 г антрацена в 75 мл тиоуксусной кислоты (т. кип.  $87-89^\circ$ ). Колбу соединяют через трубку с фосфорным ангидридом с газометром, содержащим кислород, и встряхивают ее от руки. За 20 мин. поглощается 700 мл

кислорода ( $0^{\circ}$ , 760 мм). При этом весь углеводород исчезает, а полученный раствор мутнеет. При отгонке избытка тиоуксусной кислоты собирается фракция, содержащая воду, которая отделяется в кристаллическом виде (0,2 г) замораживанием охлаждающей смесью. Маслянистый остаток выливается в 50 мл метанола. Выделившиеся кристаллы (7,7 г, т. пл.  $114-119^{\circ}$ ) отфильтровываются, а из маточного раствора отгоняют метанол в вакууме и остаток подвергают фракционированной перегонке. Отгоняется 3,7 г диацетилдисульфида (с т. кип.  $85-86^{\circ}$  при 6 мм), или 73% теории.

Кристаллический продукт растворяется в 240 мл метанола, раствор фильтруется от нерастворившейся высокоплавкой примеси (0,2 г, т. пл.  $228-229^{\circ}$ ) и оставляется до следующего дня. Выкристаллизовывается 4,65 г с т. пл.  $118-131^{\circ}$ . Из маточного раствора, сконцентрированного до  $1/2$  первоначального объема, получается вторая фракция светло-желтого цвета в количестве 1,6 г, т. пл.  $122-124^{\circ}$ .

Кристаллизацией первой фракции из метанола, а затем из уксусной кислоты получается один из цис-транс-изомеров 9,10-дитиоацетил-9,10-дигидроантрацена, представляющий собой бесцветные столбики с т. пл.  $148-149^{\circ}$ .

Найдено %: С 65,76; Н 4,92; S 19,56  
 $C_{18}H_{16}O_2S_2$ . Вычислено %: С 65,82; Н 4,91; S 19,52

Вторая кристаллическая фракция обесцвечивается древесным углем в бензольном растворе и затем кристаллизуется из уксусной кислоты. Получается второй геометрический изомер 9,10-дитиоацетил-9,10-дигидроантрацена в виде бесцветных пластинок с т. пл.  $124,5-125^{\circ}$ .

Найдено %: С 66,32; Н 4,97; S 19,41  
 $C_{18}H_{16}O_2S_2$ . Вычислено %: С 65,82; Н 4,91; S 19,52

Общий выход цис-транс-изомеров составляет 68% теории. При окислении обоих изомеров двухромовокислым натрием в уксуснокислом растворе получается антрахинон.

Реакция между антраценом и тиоуксусной кислотой, взятых в тех же соотношениях, при доступе воздуха заканчивается за 2—4 суток. При этом получают те же вещества, что и в кислородной атмосфере.

#### Действие тиоуксусной кислоты на 9,10-диметилантрацен в присутствии кислорода

9,10-дитиоацетил-9,10-диметил-9,10-дигидроантрацен. Опыт проводился в вышеуказанных условиях. В реакцию взято 1 г 9,10-диметилантрацена ( $^2$ ) и 10 мл тиоуксусной кислоты. В течение 12 мин. поглощается 90 мл ( $0^{\circ}$ , 760 мм) кислорода. В течение этого времени наблюдается исчезновение углеводорода и вслед за этим выделение бесцветного кристаллического осадка, представляющего собой смесь цис-транс-изомеров 9,10-дитиоацетил-9,10-диметил-9,10-дигидроантрацена (1,4 г, т. пл.  $144-160^{\circ}$ ), выход 81%. После четырехкратной кристаллизации смеси из бензола удается получить один из изомеров в виде бесцветных многогранных пластинок с т. пл.  $214-215^{\circ}$  с разложением).

Найдено %: С 67,62; Н 5,67; S 17,90  
 $C_{20}H_{20}S_2O_2$ . Вычислено %: С 67,38; Н 5,65; S 17,98

В воздушной атмосфере реакция протекает очень медленно — по истечении 16 суток было получено 30% теоретического количества смеси цис-транс-изомеров.

## Действие тиоуксусной кислоты на 9,10-диэтилантрацен

9,10-дитиоацетил-9,10-диэтил-9,10-дигидроантрацен. 1 г 9,10-диэтилантрацена<sup>(3)</sup> растворялся в 10 мл тиоуксусной кислоты и раствор оставлялся в открытой колбе на 15 суток. Тиоуксусная кислота отгонялась в вакууме и остаток кристаллизовался из этилового спирта. Получено 0,17 г вещества, которое после дополнительных кристаллизаций из этанола представляло собой бесцветные пластинки с т. пл. 161—162°.

Найдено %: С 68,75; Н 6,34; S 16,35  
 $C_{22}H_{22}O_2S_2$ . Вычислено %: С 68,71; Н 6,29; S 16,67

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VI 1951

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, Усп. хим., **19**, 545 (1950). <sup>2</sup> Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 164 (1949). <sup>3</sup> Б. М. Михайлов и А. Н. Блохина, там же, № 6, 619 (1946).