

Е. Н. ГУРЬЯНОВА, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН
и Л. С. КУЗИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
ДИЭТИЛДИСУЛЬФИДА И ДИЭТИЛТРИСУЛЬФИДА С ПОМОЩЬЮ
РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА СЕРЫ

Известно, что органические полисульфиды $R-S_n-R$ довольно легко, особенно в присутствии аммиака или аминов (¹), присоединяют элементарную серу, давая полисульфиды более высокого порядка. Образующиеся полисульфиды также довольно легко, особенно при кипячении со щелочью, отщепляют серу, давая полисульфиды более низкого порядка. Такие переходы указывают на подвижность атомов серы в полисульфидах и связаны с особенностями строения полисульфидов.

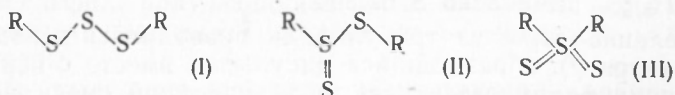
Возникает вопрос о том, в какое место в молекуле становится новой атом серы. При этом имеются три возможности: 1) атом серы становится между атомом углерода и атомом серы ($R-S-S-\overset{\cdot}{S}-R$); 2) атом серы занимает место между двумя атомами серы ($R-S-\overset{\cdot}{S}-S-R$); 3) новый атом серы присоединяется к уже имеющемуся атому серы в молекуле ($R-\overset{\cdot}{S}-S-R$). Этот вопрос, насколько нам известно, до



сих пор не выяснен. Точно так же не исследовался вопрос о механизме выделения серы из полисульфидов.

В данной работе на примере введения серы в диэтилдисульфид до диэтилтрисульфида и выделения серы из диэтилтрисульфида до диэтилдисульфида мы попытались решить поставленный выше вопрос с помощью применения метода меченых атомов.

Прежде чем перейти к непосредственному описанию работы, остановимся на вопросе о строении применяемых нами соединений. Исследованию строения ди- и трисульфидов было посвящено довольно много работ, особенно в последние годы. Дисульфиды исследовались различными методами, в том числе и электронографическим методом (²), и для них можно считать установленным цепочечное зигзагообразное расположение атомов $R-S-S-R$. Для трисульфидов возможны следующие расположения атомов в молекуле:



При помощи электронографического исследования для бис(2-иодоэтил)трисульфида (³) и диметилтрисульфида (⁴) была установлена цепочечная конфигурация (I) и отвергнуты конфигурации (II) и (III).

Цепочечная структура трисульфида была также подтверждена исследованием спектров комбинационного рассеяния ⁽⁵⁾ и измерением дипольных моментов ^(6,1). В некоторых работах по спектрам комбинационного рассеяния трисульфидов высказывались предположения о том, что трисульфиды частично построены по типу (II); однако в более поздних работах ⁽⁵⁾ эти предположения были отвергнуты.

Таким образом, различные методы исследования структуры трисульфидов дают одинаковые результаты, указывающие на цепочечную структуру. По всей вероятности, этот вывод можно считать правильным.

На основании вышеизложенного можно полагать, что при введении атома серы в диэтилдисульфид $C_2H_5-S-S-C_2H_5$ сера входит в серный мостик, образуя диэтилтрисульфид строения $C_2H_5-S-S-S-C_2H_5$.

Применяя радиоактивный изотоп серы S^{35} , мы попытались выяснить, в какое место молекулы дисульфида входит атом серы. Если радиоактивный атом серы входит в молекулу дисульфида путем нарушения связи $C-S$, т. е. становится между атомами углерода и серы, то после выделения серы из такого радиоактивного трисульфида должен получиться активный дисульфид, ибо обе связи $C-S$ в этих соединениях эквивалентны, и, следовательно, независимо от механизма выделения серы, дисульфид останется активным. Если радиоактивный атом серы входит в молекулу дисульфида по линии связи $S-S$, т. е. становится между атомами серы, то в зависимости от механизма выделения серы дисульфид может получиться активным или неактивным. Дисульфид будет неактивным, если от трисульфида будет отщепляться средний атом серы, и может быть активным, если будет отщепляться атом серы, связанный с углеродом. Наконец, не исключена возможность, что введение серы и выделение ее осуществляются как по связям $C-S$, так и по связям $S-S$, т. е. происходит обмен между атомами серы при образовании и разрушении трисульфида. В этом случае и дисульфид и выделившаяся сера будут активны. Мы полагаем, что на основании количественных определений активности трисульфида, дисульфида и выделившейся серы можно будет определить, по какому из трех возможных путей проходит реакция введения и выделения атома серы.

Исходный препарат диэтилдисульфида синтезирован нами по реакции между иодом и щелочной солью полуэфира тиосерной кислоты, которая получалась из тиосульфата натрия и бромистого этила в спирто-водной среде. Диэтилдисульфид подвергался фракционной разгонке в вакууме; для работы бралась фракция, имеющая следующие константы: т. кип. $47,5-48^\circ$ при 10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,50687; $n_{\text{красная Cd}}^{20}$ 1,50544; $n_{\text{зеленая Hg}}^{20}$ 1,51195; $n_{\text{зеленая Cd}}^{20}$ 1,51579; $n_{\text{голубая Cd}}^{20}$ 1,51915; $n_{\text{синяя Cd}}^{20}$ 1,52083. Найдено S 52,56% (для $(C_2H_5)_2S_2$ вычислено S 52,46%).

Диэтилтрисульфид синтезирован ⁽¹⁾ из диэтилдисульфида и элементарной серы в присутствии дибутиламина; препарат подвергался фракционной разгонке в вакууме; собиралась фракция, имеющая следующие константы: т. кип. $83-85^\circ$ при 9 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,56480; $n_{\text{синяя Cd}}^{20}$ 1,58160; $n_{\text{зеленая Cd}}^{20}$ 1,57441; $n_{\text{красная Cd}}^{20}$ 1,56057. Найдено S 62,37% (для $(C_2H_5)_2S_3$ вычислено S 62,36%).

Выделение серы из трисульфида проводилось в водном растворе едкого натра ⁽¹⁾; образующийся дисульфид вместе с непрореагировавшим трисульфидом извлекался из реакционной смеси эфиром; после сушки $CaCl_2$ и отгонки эфира смесь подвергалась фракционной разгонке в вакууме. Сначала отгонялся дисульфид (причем это была основная масса вещества), и под конец отгонялось немного не прореагировавшего трисульфида. Полученный после отщепления серы от трисуль-

от трисульфида, выделяется обратно. Связи C—S при реакциях введения серы в дисульфид и выделения серы из трисульфида не затрагиваются. Атом серы входит в молекулу дисульфида между атомами серы, т. е. с нарушением связи S—S. Обмена между атомами серы при этих реакциях не происходит.

Работа по применению радиоактивной серы для изучения эквивалентности атомов серы в полисульфидах более высокого порядка, а также по исследованию неорганических полисульфидов и полиотионатов продолжается.

Поступило
23 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. E. Weslake, H. L. Laquer, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **72**, 436 (1950). ² D. P. Stevenson, J. Y. Beach, *ibid.*, **60**, 2872 (1938); I. F. Trotter, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 481 (1946). ³ I. M. Dawson, J. M. Robertson, *ibid.*, 1256 (1948). ⁴ J. Donohue, V. Schomaker, J. Chem. Phys., **16**, 92 (1948). ⁵ G. N. Pai, Indian J. Physics, **9**, 231 (1935); R. Vogel-Högler, Acta Phys. Austriaca, **1**, 311 (1948). ⁶ L. M. Kushner, G. Gorin, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **72**, 477 (1950).