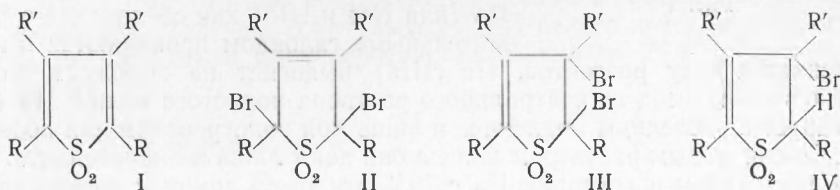


Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. Л. КИРМАЛОВА

**О ПРОДУКТАХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ БРОМА К НЕКОТОРЫМ
СУЛЬФОНАМ РЯДА ТИОФЕНА**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 19 V 1953)

Недавно в кратком сообщении ⁽¹⁾ одним из нас и М. С. Кондаковой был описан 2,5-дибензгидрилтиофенсульфон и соединение, образующееся при взаимодействии его с бромом. Поскольку тиофенсульфоны типа I должны обладать свойствами диена с сопряженными связями ⁽¹⁾, можно было полагать, что указанный бромид является продуктом присоединения * строения II или III, следовательно, α-галогидо-замещенным сульфеном.



Ia, IIa, IIIa, IVa: R = —C(CH₃)₃, R' = H.

Ib, IIb, IIIb, IVb: R = —C(CH₃)₃, R' = Br.

Вопрос этот, однако, ближе не был исследован и, чтобы внести в него ясность, было целесообразно расширить число представителей соединений такого рода, изучить их спектры поглощения и сравнить их в химическом отношении с типичными α-галогидсульфеном. В самом деле, преобразовательные системы строения I в систему строения II (или III) должно повлечь за собой отчетливое изменение картины поглощения света. Именно, вследствие уменьшения степени ненасыщенности и связанного с этим нарушения состояния сопряжения сульфеновой группы с —C=C— связями ** следовало ожидать смещения полос поглощения в сторону коротких волн. Кроме того, наличие в сульфеном II (или III) галоида в α-положениях к SO₂-группе должно было обнаружиться в ряде свойств, присущих соединениям с так называемым положительным галогидом, например, α-галогидалкилсульфеном ⁽³⁾.

Вопросы эти были изучены нами на двух новых соединениях, образующихся при бромировании сульфеном типа I. Один из них был нами получен из ранее описанного Я. Л. Гольдфарбом и И. С. Корсаковой ⁽⁴⁾ 2,5-ди-трет.-бутилтиофенсульфеном (Ia), второй из 3,4-дибром-2,5-ди-трет.-бутилтиофенсульфеном (Ib). Последний легко образуется при действии перекиси водорода на 3,4-дибром-2,5-ди-трет.-бутилтиофен ⁽⁴⁾. Его взаимосвязь с сульфеном Ia, дающая вместе с тем возможность подтвердить строение сульфеном Ia, как соединения, незамещенного в положениях 3 и 4

* Данные элементарного анализа в этом случае не могли служить надежным критерием для того, чтобы можно было отличить продукт присоединения от продукта замещения.

** Судя по недавно опубликованным данным ⁽²⁾, сульфеновая группа способна взаимодействовать с αβ-двойной связью подобно карбоксильной группе, т. е. проявлять себя, как группа, находящаяся в состоянии сопряжения с —C=C— связью.

тиофенового кольца, была установлена в опытах восстановления Iб цинковой пылью в уксусной кислоте; при этом был получен сульфон Ia.

Действием брома в описанных ниже условиях из упомянутых сульфонов Ia и Iб были получены дибромиды с т. пл., соответственно, 90 и 132°. Их природа как продуктов присоединения строения IIа и IIб (или IIIа и IIIб)

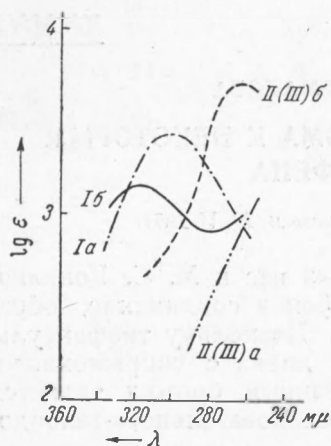


Рис. 1

обнаруживается уже при сопоставлении их спектров поглощения в ультрафиолете* с таковыми исходных сульфонов Ia и Iб. На кривых рис. 1 видно, что $\lambda_{\text{макс}}$ последних равны, соответственно, 3030 и 3180 Å ($\log \epsilon = 3,43$ и 3,17), в то время как область поглощения продуктов взаимодействия с бромом значительно сдвинута в коротковолновую часть спектра и лишь частично улавливается спектрографом. С другой стороны, сравнивая кривые Ia и Iб, можно видеть, что замещение атомов водорода 3 и 4 в сульфоне Ia атомами брома, не влекущее за собой изменения системы связей, приводит лишь к относительно небольшому перемещению полосы поглощения в сторону длинных волн.

Свойства продуктов присоединения IIа и IIб (или IIIа и IIIб) как соединений с «положительным» галоидом проявляются в их отношениях к ряду реагентов. IIа (IIIа) выделяет на холоду и почти мгновенно иод из нейтрального раствора иодистого калия; IIб (IIIб) реагирует с последним медленнее и лишь при подогревании или подкислении. Со спиртовым раствором ляписа они дают лишь незначительную муть. При длительном нагревании IIа с 70% этиловым спиртом регенерируется исходный сульфон Ia; IIб в этих условиях дает нечеткую картину, но легко восстанавливается на холоду в сульфон Iб спиртовым раствором этилата натрия.

Весьма показательное отношение упомянутых дибромидов к гидразину. Оба они, реагируя с последним при комнатной температуре, окисляют его до свободного азота. При этом 1 мол. дибромиды IIа (IIIа) или IIб (IIIб) выделяет 0,5 моля азота. Этот факт свидетельствует о том, что окислительная способность их измеряется двумя эквивалентами. В таких же количественных отношениях реагирует сульфон IIа (IIIа) с KJ в кислом растворе. Исходя из этого, можно было бы прийти к выводу, что молекула дибромиды реагирует лишь одним из своих атомов брома**; другими словами, что дибромиды имеют строение III, а не II; при этом условии процесс восстановления дибромиды гидразином схематически можно было бы представить таким образом, что получается промежуточный продукт строения IV, который, отщепляя молекулу бромистого водорода, дает исходный сульфон Ia или Iб. Однако, поскольку продуктом восстановления дибромиды является именно исходный сульфон (это установлено в отношении дибромиды IIа (IIIа), можно прийти к тем же количественным отношениям, приписав ему строение II. В самом деле, хотя окислительная способность такого симметричного соединения измеряется четырьмя эквивалентами, на окисление гидразина может быть использовано лишь два эквивалента, так как другие два расходуются при преобразовании гидрированной системы типа II*** в систему I.

* Автор считает своим долгом выразить благодарность И. В. Обреимову и И. А. Палициной, взявшим на себя труд снять спектры упомянутых соединений.

** Бром-катион с 6-электронной внешней оболочкой, переходя в бром-анион, извлекает по 1 электрону из двух иод-анионов.

*** И в этом случае можно схематически представить процесс восстановления как протекающий через стадию образования продукта замещения двух атомов брома на два атома водорода.

Таким образом, полученные данные, позволяя однозначно решить вопрос о строении упомянутых дибромидов как α -галлоидзамещенных сульфонов, еще не дают возможности произвести выбор между формулами II и III.

Уже после того, как основные результаты по данной работе были получены, появилось сообщение Милса (5), в котором изложены данные изучения реакций присоединения к тиофенсульфонам. Авторами было показано, что последние реагируют с малеиновым ангидридом, бензилмеркаптаном и пиперидином как диены. В этом смысле их данные согласуются с нашими. Вместе с тем следует отметить, что наша попытка осуществить конденсацию 3,4-дибром-2,5-ди-трет.-бутилтиофенсульфона с малеиновым ангидридом оказалась, как и в случае с 2,5-дибензгидрилтиофенсульфоном (1), безуспешной. Повидимому, и здесь это связано с влиянием пространственных факторов.

Экспериментальная часть

Получение и бромирование 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутил-тиофенсульфона. Раствор 0,5 г 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутилтиофена и 2 мл 28% раствора перекиси водорода в 20 мл ледяной уксусной кислоты кипятился в течение 1 часа. Затем растворитель был отогнан в вакууме; оставшееся масло быстро закристаллизовалось. Получено 0,4 г (выход 73%) белого кристаллического вещества, которое после двух перекристаллизаций из 70% спирта плавилось при 91°.

Найдено %: С 37,41; 37,31; Н 4,74; 4,71
C₁₂H₁₈Br₂O₂S. Вычислено %: С 37,30; Н 4,63

Смесь 2 г сульфона, 5 г цинковой пыли и 25 мл ледяной уксусной кислоты кипятилась в течение 6 час. Затем цинк был отфильтрован и фильтрат разбавлен водой. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт 50% уксусной кислотой и перекристаллизован из 50% уксусной кислоты, а затем из 70% спирта. Полученное белое кристаллическое вещество плавилось при 127°; оно не содержало брома; при плавлении смешанной пробы его с 2,5-дитретично-бутилтиофенсульфоном, полученным прямым окислением 2,5-дитретичнобутилтиофена, депрессии не наблюдалось.

Найдено %: С 63,33; 63,07; Н 8,82; 8,83; S 14,09; 13,97
C₁₂H₂₀O₂S. Вычислено %: С 63,15; Н 8,75; S 14,0

Раствор 3 г (0,008 мол.) 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона и 2,5 г брома (0,016 мол.) в 10 мл сероуглерода* кипятился в течение 13 час. Затем растворитель и непрореагировавший бром отгонялись в вакууме: оставшееся масло при стоянии закристаллизовалось. После повторных перекристаллизаций из уксусной кислоты и спирта было получено 2,3 г (выход 54%) кристаллического вещества с т. пл. 132—132,5°.

Найдено %: С 26,27; 26,09; Н 3,30; 3,19
C₁₂H₁₈Br₄O₂S. Вычислено %: С 26,37; Н 3,29

Бромирование 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона. Раствор 2 г (0,0088 мол.) 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона и 2,8 г (0,0175 мол.) брома в 9 мл сухого хлороформа сохранялся при комнатной температуре в течение 8 суток. После этого хлороформ и непрореагировавший бром отогнаны в вакууме; оставшееся масло быстро закристаллизовалось. Продукт был промыт 70% спиртом; получено 3 г (выход 88%) кристаллического вещества с т. пл. 88°; после повторных перекристаллизаций из спирта вещество плавилось при 90°. Смешанная

* С тем же выходом дибромид получается при замене сероуглерода хлороформом,

проба с 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутилтиофенсульфоном (т. пл. 91°) расплавилась при 65°.

Найдено %: С 36,88; 36,96; Н 5,06; 5,03
 $C_{12}H_{20}Br_2O_2S$. Вычислено %: С 37,11; Н 5,15

Свойства продуктов бромирования тиофенсульфонов. а) Реакция с этиловым спиртом. 0,5 г продукта бромирования 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона кипятились с 12 мл 70% спирта в течение 13 час. При охлаждении из раствора выпали белые иголки; они были отфильтрованы, промыты 70% спиртом и высушены. Вес 0,25 г, т. пл. после перекристаллизации из 70% спирта 126—127°. Вещество не содержит галонда; при плавлении смешанной пробы его с 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфоном депрессии не наблюдалось.

Таблица 1

Исходн. вещество	Навеска, мг	P, мм	T-ра, °C	Найдено, мл		Выход, % по, мл V'
				V _t	V ₀	
Продукт бромирования 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона	31,87	720	20	1,09	0,94	0,92
	30,09	752	16,5	0,89	0,82	0,86
Продукт бромирования 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона	30,07	757	20	0,69	0,62	0,615

Продукт бромирования 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона при кипячении с 70% спиртом в течение 30 час. восстанавливается в 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутилтиофенсульфон частично, основная его часть возвращается без изменений. Легко проходит восстановление при комнатной температуре с помощью раствора этилата натрия в абс. спирте. Через несколько минут в реакционной смеси появляется осадок бромистого натрия. Из фильтрата было выделено белое кристаллическое вещество с т. пл. 91°. При плавлении смешанной пробы этого вещества с 3,4-дибром-2,5-дитретичнобутилтиофенсульфоном депрессии не наблюдалось.

б) Реакция с гидразингидратом. К раствору навески бромированного сульфона в 1 мл абс. спирта прибавлялось несколько капель раствора гидразингидрата; тотчас же начиналось выделение азота. В табл. 1 приведены данные измерения объема полученного азота. В случае продукта бромирования 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона после завершения реакции из реакционной смеси разбавлением водой было выделено вещество с т. пл. 126—127°, при плавлении смешанной пробы его с 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфоном депрессии не наблюдалось.

в) Реакция с иодистым калием. К раствору навески продукта бромирования 2,5-дитретичнобутилтиофенсульфона в 15 мл ледяной уксусной кислоты прибавлено 2 мл насыщенного водного раствора иодистого калия и 10 капель 16 N серной кислоты. Раствор стоял в течение 30 мин. в темноте, затем разбавлен 15 мл дистиллированной воды и оттитрован 0,1 N раствором $Na_2S_2O_3$, в присутствии 0,5 мл 1% раствора крахмала. Параллельно проводился слепой опыт.

Найдено активного брома, %: 19,7; 20,4
 Вычислено активного брома, %: 20,5

Институт органической химии
 Академии наук СССР

Поступило
 19 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Л. Гольдфарб, М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1131 (1952).
² Н. Р. Koch, W. E. Moffitt, Trans. Farad. Soc., 47, 7 (1951); ср. Е. А. Fehnel, M. Sargtasck, J. Am. Soc., 72, 1296 (1950).
³ Ч. Сьютер, Химия органич. соединений серы, ч. III, М., 1951, стр. 128. ср. М. Ziegler, R. Conner, J. Am. Chem. Soc., 62, 2596 (1940).
⁴ Я. Л. Гольдфарб, И. С. Корсакова, ДАН, 89, 301 (1953).
⁵ J. L. Mellies, Rec. trav. chim., 71, 869 (1952).