

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

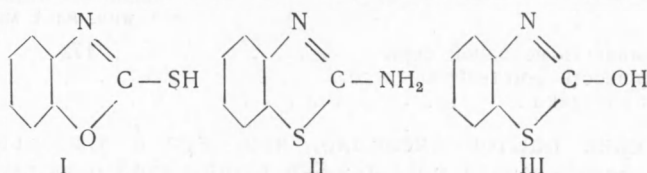
Г. А. БЛОХ, Е. А. ГОЛУБКОВА и Г. П. МИКЛУХИН

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ  
СЕРЫ С МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 9 III 1953)

Как было показано в нашей предыдущей работе (1), между элементарной серой и 2-меркаптобензотиазолом в температурных условиях, соответствующих условиям вулканизации каучука, имеет место быстрый обмен атомов серы. Это свидетельствует о наличии взаимодействия между ними и об образовании при таком взаимодействии каких-то промежуточных соединений. На основании экспериментальных данных было установлено, что в обменную реакцию вступает только один из атомов серы меркаптобензотиазола.

Естественно было предположить, основываясь на технологических свойствах производных меркаптобензотиазола и на его химических свойствах, что в обменной реакции принимает участие сера сульфгидрильной группы. Действительно, как показано в работе (2), 2-меркаптобензооксазол (I) производит более сильное ускоряющее действие при вулканизации, чем 2-аминобензотиазол (II) или 2-оксибензотиазол (III)



Кроме того известно, что сера в сульфгидрильной группе меркаптобензотиазола и его производных значительно более подвижна, чем сера в кольце, и легко замещается на другие заместители.

Однако наше предположение требовало экспериментального подтверждения. С этой целью мы окислили меркаптобензотиазол после обмена с радиоактивной элементарной серой марганцовокислым калием в щелочном растворе по методике Л. С. Эфроса и Л. П. Давиденкова (3).

0,7 г активного меркаптобензотиазола были растворены в растворе 0,3 г едкого кали в 5 мл воды. При непрерывном перемешивании к полученной гомогенной смеси было прибавлено 14 мл 10% водного раствора марганцовокислого калия, имеющего температуру 50—60°. Через 3 часа раствор был обесцвечен добавлением очень небольшого количества щавелевой кислоты, подкислен соляной кислотой до реакции на конго и кипятился до исчезновения запаха сернистого газа. Кристаллы выпавшего при охлаждении 2-оксибензотиазола (III) были перекристаллизованы из воды и имели т. пл. 135°.

Активность 1 мг исходного 2-меркаптобензотиазола составляла 400 счетов в мин. 2-оксибензотиазол давал 23 счета в мин. на 1 мг.

Фон счетчика равнялся 23 счетам в мин. Следовательно, активная сера в 2-оксисбензотиазоле не присутствует. Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что в обменную реакцию с серой вступают атомы серы только из сульфгидрильной группы 2-меркаптобензотиазола.

С целью дальнейшего проникновения в существо изучаемой реакции мы исследовали обмен между элементарной серой и производными бензотиазола, не содержащими меркаптогруппы. Были проведены следующие опыты.

1. Активная сера и 2-аминобензотиазол (II), взятые в соотношении 1:1 по весу, сплавились при температуре 140° в течение 15, 30 и 75 мин., а также при температуре 150° в течение 45 мин. 2-аминобензотиазол выделялся из смеси растворением в воде и последующим упариванием раствора на водяной бане. Полученный продукт высушивался до постоянного веса и активность его определялась с помощью счетчика Гейгера-Мюллера.

Получены следующие данные:

	Число отсчетов в 1 мин. на 1 мг
Активность исходной серы . . . . .	200
Активность 2-аминобензотиазола, выделен. из сплава после нагревания при 140°:	
15 мин. . . . .	15
30 мин. . . . .	16
75 мин. . . . .	16
Фон счетчика 15 . . . . .	15—16
Активность 2-аминобензотиазола, выделен. из сплава после нагревания в течение	
45 мин. при 150° . . . . .	37
Фон счетчика . . . . .	35

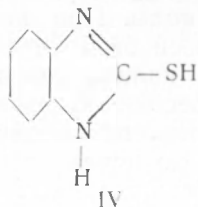
2. Элементарная активная сера нагревалась с 2-метилбензотиазолом (смесь 1:1 по весу) при температуре 137° в течение 15 мин. 2-метилбензол выделен из смеси отгонкой в вакууме.

Результаты измерения активности следующие:

	Число отсчетов в 1 мин. на 1 мг
Активность исходной серы . . . . .	172
Активность 2-метилбензотиазола . . . . .	28
Фон счетчика . . . . .	28

Из этой серии опытов очевидно, что сера в тиазольном кольце производных бензотиазола не способна к обменной реакции с элементарной серой в изученном нами интервале температур и времени. Все эти опыты подтверждают нашу основную предпосылку о том, что в обменных реакциях между серой и меркаптобензотиазолом принимает участие только сера сульфгидрильной группы последнего.

С другой стороны, используемый как противостаритель в цветных резинах 2-меркаптобензоимидазол (IV), хотя и имеющий в своем составе сульфгидрильную группу, в обменных реакциях с серой при температуре вулканизации не участвует.



2-меркаптобензоимидазол (0,1 г) был сплавлен с активной серой (0,2 г) при температуре 172° в течение 30 мин. Выделение меркапто-

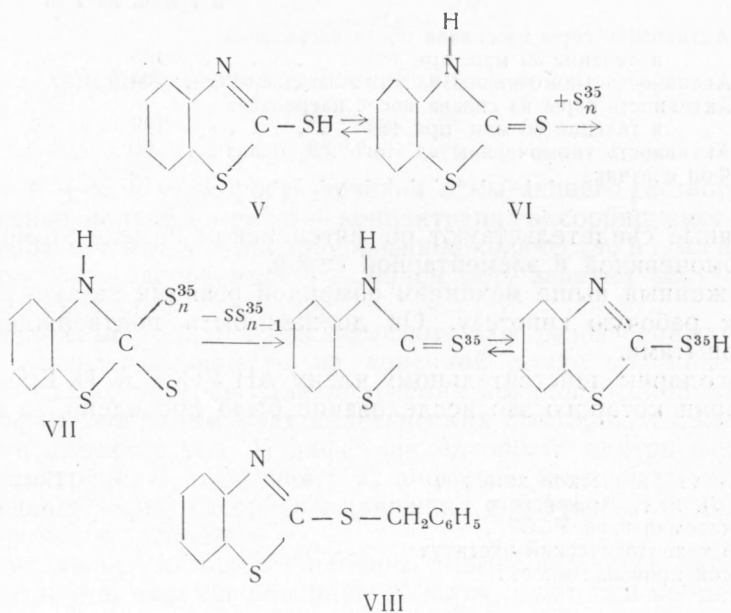
бензоимидазола из сплава после размельчения последнего произведено было экстрагированием 0,5% водным раствором едкого натра и последующей нейтрализацией экстракта соляной кислотой. Выделяющийся продукт был отфильтрован, промыт и высушен.

Результаты промера активности соединений следующие:

	Число отсчетов в 1 мин. на 1 мг
Активность исходной серы . . . . .	280
Активность 2-меркаптобензоимидазола . . . . .	21
Фон счетчика . . . . .	21

Отсутствие обмена в данном случае мы объясняем высокой температурой плавления 2-меркаптобензоимидазола (270—272°). По нашим предварительным опытам, при температуре около 250° уже наблюдается заметный обмен с элементарной серой.

На основании приведенных выше результатов наших опытов можно высказать предположение о следующем механизме обменных реакций между элементарной серой и меркаптобензотиазолом. Обмен мы приписываем таутомеризации 2-меркаптобензотиазола (V) в тионовую форму (VI), образующую с элементарной серой промежуточный дили или политионовый комплекс (VII)



Предварительное превращение в тионовую форму представляется действительно обязательным, так как 2-бензилмеркаптобензотиазол (VIII), не способный к такой таутомеризации, не обменивает своих атомов серы с элементарной серой. При сплавлении активной серы (0,1 г) с 2-бензилмеркаптобензотиазолом (0,7 г) в запаянной трубке при 150° эфир, выделенный из смеси, как видно из приведенных ниже данных\*, активной серы не содержал.

	Число отсчетов в 1 мин. на 1 мг
Активность эфира, выделенного из смеси:	
без нагревания . . . . .	24
при нагревании до 40° . . . . .	22
»   »   » 150, 1/2 часа . . . . .	17
»   »   » 150°, 1 час . . . . .	35
»   »   » 150°, 3 часа . . . . .	42

\* Эти опыты были проведены Э. Романовой.

Исходная сера давала 2800 счетов в 10 мин. на 1 мг. Эфир, выделенный из смеси после нагревания в течение 3 час. при 150°, при повторной перекристаллизации из 60% спирта давал 26 счетов в 10 мин. на 1 мг. Все данные с учетом фона счетчика.

Выделение эфира из смеси было произведено путем извлечения его 80% горячим водным спиртом. При указанном способе выделения эфира в нем остается небольшое количество активной серы, что видно из данных об активности эфира, извлеченного из смеси без нагревания. Однако при нагревании смесей активность эфира не увеличивается, что свидетельствует об отсутствии обменной реакции. Необходимо отметить, что 2-бензилмеркаптобензотиазол не оказывает ускоряющего действия на процесс вулканизации каучука, как показали О. Зейде и А. С. Галанов (4).

Возможность обмена серы в  $S=S$  связях была изучена нами на примере обменных реакций серы с тиомочевинной. С этой целью активная сера (0,11 г) сплавлялась с тиомочевинной (0,25 г) при 183° в течение 30 и 60 мин. Отделение тиомочевинной от серы производилась экстрагированием сплавов водой.

Получены следующие результаты:

	Число отсчетов в 1 мин. на 1 мг
Активность серы из сплава после нагревания в течение 30 мин. при 183° . . . . .	145
Активность тиомочевинной из этого же сплава . . .	64
Активность серы из сплава после нагревания в течение 60 мин. при 183° . . . . .	149
Активность тиомочевинной из этого же сплава . . .	60
Фон счетчика . . . . .	25

Эти данные свидетельствуют об интенсивном обмене атомов серы между тиомочевинной и элементарной серой.

Предложенный выше механизм обменной реакции следует рассматривать как рабочую гипотезу. Он должен быть подтвержден дальнейшими опытами.

Мы благодарны действительному члену АН УССР А. И. Бродскому, в лаборатории которого это исследование было проведено, за помощь в работе.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР,  
Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступило  
7 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, 86, 569 (1952).  
<sup>2</sup> L. Sebrell, C. Board, Ind. Eng. Chem., 15, 1009 (1923). <sup>3</sup> Л. С. Эфрос,  
Л. П. Давиденков, ЖОХ, 41, № 11, 2046 (1951). <sup>4</sup> О. Зейде, А. С. Галанов,  
Журн. резинов. пром., 5, 555 (1936).