

Е. Н. КАРАУЛОВА и А. С. НЕКРАСОВ
О ТИОФАНАТЕ ХЛОРНОГО ОЛОВА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 VI 1953)

Продукт присоединения хлорного олова к тиофану не описан. Наши опыты показали, что тиофан бурно реагирует с хлорным оловом с большим выделением тепла и что при этом происходит частичное осмоление продукта. В растворителях: петролейном эфире, бензине, керосине и бензоле реакция протекает спокойно. Образующийся тиофанат, независимо от соотношения тиофана и хлорного олова, представляет продукт присоединения одной молекулы хлорного олова к двум молекулам тиофана.

7,8 г тиофана растворено в 50 мл бензина, т. кип. 106—108°; к раствору при перемешивании и охлаждении льдом постепенно прибавлено 23,4 г хлорного олова. Выделившийся тиофанат отфильтрован, промыт петролейным эфиром и высушен в эксикаторе над парафином и хлористым кальцием. Вес 13,6 г; т. пл. 154—157°, после перекристаллизации из ацетона не изменилась.

Найдено %: Cl 31,27; 31,41
 $C_8H_8S_2SnCl_4$. Вычислено %: Cl 32,75

Пониженное содержание хлора, повидимому, объясняется частичным разложением комплекса. Тиофанат хлорного олова — белое кристаллическое вещество с характерным неприятным запахом, розовеющее при хранении. С бензолом комплекс не реагирует даже при продолжительном кипячении. Тиофанат легко разлагается водой на холоду. Образование тиофаном комплекса с хлорным оловом может быть использовано как для очистки тиофана, так и для отделения последнего от других сернистых соединений. В частности, этим путем может быть разделена смесь тиофана с некоторыми алифатическими сульфидами или дисульфидами.

К 7,2 г (0,035 моля) диизоамилдисульфида при охлаждении прибавлено 4,6 г (0,0176 моля) хлорного олова (осадка при этом не образуется), а затем 3,1 г (0,035 моля) тиофана. Тотчас образовался осадок тиофаната (смесь слегка разогрелась). По охлаждении смеси осадок отделен и тщательно промыт петролейным эфиром. Вес 7,35 г, т. пл. 158°. Смешанная проба с комплексом тиофана, полученным, как описано выше, имела ту же температуру плавления. Фильтрат после отделения тиофаната и петролейный эфир после его промывания соединены и обработаны водой. Органический слой отделен, промыт раствором бикарбоната, высушен и перегнан. Остаток после отгонки петролейного эфира целиком перегналсся при 110—112° (7 мм). Вес дисульфида 5,4 г, n_D^{20} 1,4855.

При нагревании кислородного аналога тиофана — тетрагидрофурана в присутствии хлорного олова с хлорангидридами кислот происходит расщепление тетрагидрофурана с образованием δ -хлорбутилового эфира (1). Аналогичные превращения имеют место и для трехчленных сульфидов: при действии хлористого ацетила на триметиленсульфид в присутствии хлорного олова образуется γ -хлорпропилтиоацетат (2).

Мы пытались расщепить тиофан в присутствии хлорного олова действием хлористого ацетила, хлористого бензоила, а также уксусного и бензойного ангидридов. Однако кольцо тиофана оказалось весьма устойчивым — ожидаемых продуктов расщепления обнаружить не удалось. Около 50% тиофана оставалось неизменным, а остальная часть превращалась в темный смолообразный нерастворимый продукт.

При ближайшем исследовании нами было установлено, что бензол, служивший в ряде опытов растворителем, сам реагирует с уксусным ангидридом в присутствии хлорного олова (с хлористым же ацетилом в этих условиях бензол не реагирует⁽³⁾). При молярном соотношении хлорное олово : хлористый ацетил 2,2 : 1 образуется ацетофенон с выходом 7% от теоретического считая на взятый ангидрид.

К 10,2 г уксусного ангидрида прибавлено 54,6 г хлорного олова, а затем 40 мл бензола. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 6 час. По охлаждении смесь вылита на лед, органический слой отделен, высушен и перегнан. Выделено 0,8 г вещества с т. кип. 202—205° с характерным запахом ацетофенона. При обработке полученного вещества 2,4-динитрофенилгидразином выделен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 237°. Смешанная проба с 2,4-динитрофенилгидразоном ацетофенона имела ту же температуру плавления.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
13 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Л. Гольдфарб, Л. М. Сморгонский, ЖОХ, 8, 1516 (1938).
² Ю. К. Юрьев, В. С. Дятловицкая, Н. С. Леви, Вестн. Моск. ун-та, № 12, 55 (1952). ³ G. L. Sstadnikow, J. L. Goldfarb, Ber., 61, 2341 (1928).