

Е. Н. КАРАУЛОВА и А. С. НЕКРАСОВ

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИБЕНЗИЛСУЛЬФИДА С ХЛОРНЫМ ОЛОВОМ

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

Эфираты хлорного олова обладают различной прочностью связи С—О в зависимости от радикала, входящего в молекулу эфира. Так, эфират изоамилового эфира при нагревании не отщепляет изоамилхлорида, а распадается на исходные компоненты — хлорное олово и изоамиловый эфир<sup>(1)</sup>. Эфираты же алкилбензиловых эфиров в среде бензола легко распадаются с отщеплением хлористого бензила, который реагирует с бензолом с образованием дифенилметана и дибензилбензола<sup>(1)</sup>.

Нами исследованы свойства комплексов (тиоэфиратов) диизоамилсульфида и дибензилсульфида с хлорным оловом. Тиоэфират диизоамилсульфида<sup>(2)</sup>, подобно своему кислородному аналогу, весьма устойчив. Он не отщепляет изоамилхлорида при нагревании при 200° в течение 6 час., а также не расщепляется при действии уксусного ангидрида. Происходит лишь частичное осмоление комплекса.

Тиоэфират дибензилсульфида с хлорным оловом не описан. Он образуется при действии хлорного олова на расплавленный дибензилсульфид или на его раствор в петролейном эфире или керосине. Тиоэфират представляет собой продукт присоединения одной молекулы хлорного олова к двум молекулам сульфида.

21,4 г дибензилсульфида растворены (при слабом нагревании) в 300 мл петролейного эфира и к раствору при взбалтывании постепенно прибавлено 25 г хлорного олова. Осадок отделен и промыт петролейным эфиром. Вес 32,5 г. Из маточника выделено еще 0,9 г комплекса. Комплекс представляет собой белое кристаллическое вещество, при хранении становящееся серым. При 95—97° тиоэфират плавится, а затем быстро затвердевает, превращаясь в высокоплавкую форму, имеющую тот же состав и плавящуюся с разложением при 198°\*.

Найдено %: Cl 22,04; 22,12  
C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub>. Вычислено %: Cl 20,64

Тиоэфират трудно очистить, так как низкоплавкая форма при попытке перекристаллизации переходит в высокоплавкую, которая практически не растворима в органических растворителях. Низкоплавкая форма растворима в бензоле; при кипячении с бензолом тиоэфират не расщепляется, но постепенно переходит в высокоплавкую форму. Низкоплавкая форма комплекса при кипячении с водой частично гидролизуеться с образованием исходного сульфида, а частью переходит в высокоплавкую форму. Последняя не изменяется при

\* Тиоэфираты анализировались в аналитической лаборатории Института нефти АН СССР следующим образом: навеска вещества сжигалась в горизонтальной трубке по Преглю, хлор поглощался смесью раствора щелочи с перекисью водорода (8:1) и полученный галогенид титровался по Фольгарду.

кипячении ни с водой, ни с соляной кислотой различных концентраций; при обработке горячим раствором щелочи высокоплавкая форма тиоэфирата частично осмолается.

При действии хлористого ацетила на раствор дибензилсульфида в присутствии хлорного олова большая часть сульфида (около 75%) образует высокоплавкую форму тиоэфирата, которая (как показал отдельный опыт) с хлористым ацетилом не реагирует.

Другая часть сульфида, в зависимости от того, в каком растворителе проводится реакция, ведет себя различно. В бензоле сульфид легче реагирует с растворителем, чем с хлористым ацетилом, в результате чего получается, главным образом, дифенилметан. В этом случае распад сульфида протекает аналогично вышеупомянутой реакции алкилбензильовых эфиров.

К раствору 21,4 г дибензилсульфида в 25 мл бензола прибавлено 16 г хлористого ацетила и постепенно введено (при перемешивании и охлаждении) 26 г хлорного олова; при этом выпал белый осадок. Смесь кипятилась с обратным холодильником 6 час., а затем по охлаждению была вылита на лед. Бензольный слой отделен; твердое вещество, взвешенное в водном слое, отфильтровано и после промывки и сушки извлечено эфиром в приборе Сокслета. Вес остатка после экстракции 26,4 г. Смешанная проба его с высокоплавкой формой тиоэфирата не дала депрессии температуры плавления.

Найдено %: Cl 19,19; 19,08  
 $C_{28}H_{28}S_2SnCl_4$ . Вычислено %: Cl 20,64

Эфирный экстракт и бензольный слой соединены, промыты 10% раствором бикарбоната, высушены прокаленным сульфатом магния и перегнаны. Получено 2,05 г масла с т. кип. 77,5—79,5° (2 мм) и 0,9 г масла с т. кип. 80—145° (2 мм); в перегонной колбе осталось 5,2 г смолы. Масло с т. кип. 77,5—79,5° (2 мм) перегнано еще раз, оно почти целиком перегналось при 78,5° (2 мм). 1,42 г этого продукта для очистки от примеси сернистых соединений обработаны 5% метанольным раствором едкого кали. После нейтрализации смесь извлечена эфиром; из эфирных вытяжек выделено 1,16 г вещества с т. пл. 23—38° и характерным запахом апельсина. После дробной кристаллизации из смеси спирта с водой получено около 1 г дифенилметана с т. пл. 22—25°.

Найдено %: C 92,90; 92,80; H 7,08; 7,13  
 $C_{13}H_{12}$ . Вычислено %: C 92,85; H 7,14

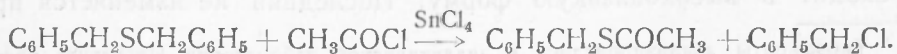
Кроме дифенилметана выделено незначительное количество белого вещества без запаха с т. пл. 69°, не изменившегося после перекристаллизаций из 80% уксусной кислоты и из спирта.

Найдено %: C 84,80; 84,87; H 6,04; 5,97  
 $C_9H_8O$ . Вычислено %: C 84,82; H 6,06

Элементарный состав этого вещества отвечает β-гидриндону, однако, по литературным данным (3), β-гидриндон имеет т. пл. 61°.

Из-за малых количеств ближе изучить природу этого вещества не удалось.

При взаимодействии дибензилсульфида с хлористым ацетилом в присутствии хлорного олова в сероуглероде происходит ацетилирование дибензилсульфида с разрывом связи C—S и образуется бензилтиолацетат



21,4 г сульфида растворено в 30 мл сероуглерода. К раствору прибавлено 16 г хлористого ацетила, а затем 26 г хлорного олова, при

этом выпал осадок. Смесь кипятилась 1 час с обратным холодильником, а затем была обработана как в том опыте, где растворителем служил бензол. Выделено 25,45 г высокоплавкой формы тиоэфирата с т. пл. 198°. После удаления из вытяжек эфира и сероуглерода и двукратной перегонки остатка получено 3,0 г бензилтиоацетата с т. кип. 76,5° (1,5 мм) и  $n_D^{22}$  1,5583

Найдено %: S 19,48; 19,30 (ламповый метод)  
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено %: S 19,28

Выход бензилтиоацетата составляет 70%, считая на дибензилсульфид, невошедший в высокоплавкий комплекс. Бензилтиоацетат, полученный в одном из аналогичных опытов, был окислен 30% перекисью водорода в уксусной кислоте. Выделена бензилсульфиновая кислота, идентифицированная в виде калийной соли.

Найдено %: C 40,45; 40,51; H 3,69; 3,72  
C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>SK. Вычислено %: C 40,00; H 3,29

Поступило  
9 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. С. Цонев, ЖРХО, 48, 550 (1916)    <sup>2</sup> A. Werner, Zs. anorg. Chem., 17, 102 (1898).    <sup>3</sup> J. Wislizenus, H. Benedikt, Lieb. Ann., 275, 353 (1893).