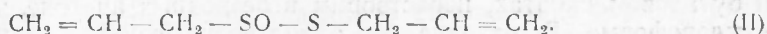
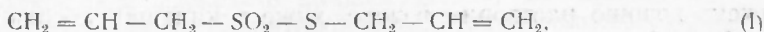


Б. Г. БОЛДЫРЕВ и А. Т. ЗАХАРЧУК

СИНТЕЗЫ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АНАЛОГОВ ПСЕВДОАЛЛИЦИНА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 15 XII 1953)

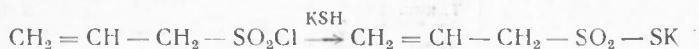
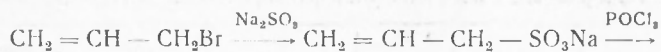
М. А. Белоус и И. Я. Постовский⁽¹⁾ синтезировали аллиловый эфир аллилтиосульфокислоты (I), который по своему строению, физическим и противобактериальным свойствам оказался весьма близок природному антибиотику аллицину (II), действующему началу чеснока⁽²⁻⁴⁾. В силу этого полученное вещество было названо авторами «псевдоаллицином»



Многие аналоги аллицина обладают противобактериальной активностью, в десятки раз превышающей активность самого аллицина⁽⁵⁾. Мы ожидали, что аналоги (III) псевдоаллицина также будут обладать высокой противобактериальной активностью и сделали попытку их получения, исходя из аллилтиосульфоната калия (IV)



Принятый нами метод синтеза этих соединений выражается следующей схемой реакций:



Конденсация аллилтиосульфоната калия (IV) с галоидными алкилами проводилась в ацетоноводной среде при комнатной температуре и длительной выдержке, так как нагревание быстро приводит к разрушению аллилтиосульфоната калия.

Оказалось, что последний при комнатной температуре легко реагирует только с бромистым аллилом, давая псевдоаллицин с выходом 70% от теории.

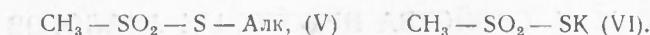
Аналогичные конденсации с другими галоидными алкилами (бромистыми метилом, этилом, пропилом, изопропилом, бутилом и изобутилом) практически не идут, давая в лучшем случае выход конечного продукта 5—6% от теории.

В силу ничтожных выходов этих эфиров их идентификация производилась только анализом на содержание серы.

Алкилэфиры аллилтиосульфокислоты по своим физическим свойствам очень напоминают псевдоаллицин: они представляют собой желтоватые, подвижные, маслянистые жидкости с резким, устойчивым, застую отвратительным запахом чеснока или лука, темнеющие при стоянии на воздухе и разлагающиеся при нагревании, не способные перегоняться при остаточном давлении 1—2 мм.

Они очень плохо растворимы в воде, прекрасно растворимы в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях.

Полагая, что плохие выходы алкилэфиров аллилтиосульфокислоты и малая их устойчивость в значительной степени объясняются природой самого аллилтиосульфоната, мы сделали попытку получения насыщенных аналогов псевдоаллицина — эфиров (V) метилтиосульфокислоты, исходя из ее калиевой соли (VI)



Последняя была получена нами при взаимодействии метилсульфохлорида со щелочным раствором бисульфида калия с дальнейшим упариванием раствора солей и извлечением конечного продукта бутиловым спиртом.

Найдено %: S 42,44
 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{K}$. Вычислено %: S 42,67

Метилтиосульфонат калия (VI) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 201—202°, кристаллизующееся из абсолютного этилового спирта в виде кристаллов кубической формы: он очень хорошо растворим в воде, хуже в кипящих абсолютных этиловом и бутиловом спиртах, нерастворим в безводных ацетоне, эфире, бензоле и хлороформе. В отличие от аллилтиосульфоната калия он вполне устойчив даже при длительном нагревании до 100°.

Метилтиосульфонат калия реагировал с галоидными алкилами значительно лучше, чем аллилтиосульфонат, давая выходы конечных эфиров от 37 до 64% от теории, за исключением конденсаций его с бромистыми изопропилом и изобутилом; в последних случаях даже при длительном нагревании в течение 48 час. выходы не превышали 18—19% от теоретических.

Полученные нами алкилэфиры метилтиосульфокислоты в литературе не описаны; они представлены в табл. 1.

Таблица 1

Алкилэфиры метилтиосульфокислоты $\text{CH}_3 - \text{SO}_2 - \text{S} - \text{Алк}$

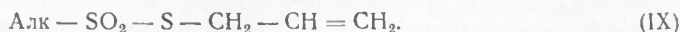
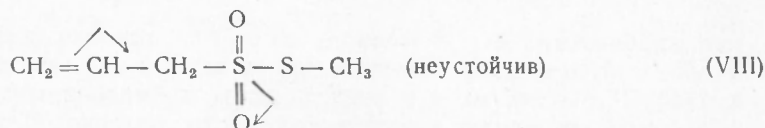
Алк	Т. кип. в ° (1—2 мм)	d_{20}^{20}	n_D^{20}	$M_R D$		Содерж. серы в %		Выход в % от теории
				найд.	выч.*	найд.	выч.	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$	95—96	1,2531	1,5039	33,13	33,28	45,88	45,73	53,3
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	106—107	1,1945	1,4988	37,90	37,90	41,61	41,58	58,8
$\text{CH}_3 \rangle \text{CH} -$	91—92	1,1867	1,5038	37,90	37,76	41,81	41,58	18,3
$\text{CH}_3 \rangle \text{CH} -$	91—92	1,1867	1,5038	37,90	37,76	41,43	41,58	18,3
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$	107—108	1,2417	1,5216	37,38	37,44	41,40	41,40	64,0
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$	107—108	1,2417	1,5216	37,38	37,44	41,94	42,12	64,0
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	116—117	1,1510	1,4955	42,67	42,52	42,27	38,25	37,5
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	116—117	1,1510	1,4955	42,67	42,52	38,25	38,11	37,5
$\text{CH}_3 \rangle \text{CH} - \text{CH}_2 -$	104—105	1,1492	1,4965	42,80	42,52	38,29	38,11	18,7

* Рефракции группы $\rangle \text{SO}_2$ и сульфидной серы — S — приняты равными 8,63, соответственно 8,00 (средние значения); экзальтация группировки $-\text{SO}_2 - \text{S} -$ принята равной + 0,6 (1).

Алкилэфиры (V) метилтиосульфокислоты также очень напоминают псевдоаллицин и представляют собой бесцветные (после перегонки), подвижные, маслянистые жидкости с резким, устойчивым запахом лука или чеснока, иногда крайне неприятным. Они очень плохо растворимы в воде и прекрасно растворимы в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе и других органических растворителях.

Эти аналоги псевдоалличина обладают значительно большей устойчивостью, чем сам псевдоаллицин и аналогичные эфиры аллилтиосульфокислоты: они совершенно не изменяются при длительном хранении при комнатной температуре (даже в течение года), устойчивы при нагревании до температуры 120°, хорошо перегоняются в вакууме при остаточном давлении 1—2 мм.

Устойчивым к нагреванию оказался и аллиловый эфир (VII) метилтиосульфокислоты в отличие от всех эфиров (III) аллилтиосульфокислоты и, в частности, в отличие от близкого к нему по строению эфира (VIII)



Это позволяет нам высказать предположение, что причиной малой устойчивости алкилэфиров аллилтиосульфокислоты является поляризация их молекул в направлении, указанном стрелками на формуле (VIII); подобная поляризация невозможна у алкилэфиров насыщенных алкилтиосульфокислот, в том числе и у аллилэфиров (IX).

Львовский политехнический
институт

Поступило
10 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Белоус, И. Я. Постовский, ЖОХ, **20**, 1701 (1950). ² С. J. Covallito, J. H. Bailey, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1950 (1944). ³ С. J. Covallito, J. S. Buck, S. M. Sutter, *ibid.*, **66**, 1952 (1944). ⁴ С. J. Covallito, J. H. Bailey, J. S. Buck, *ibid.*, **67**, 1032 (1945). ⁵ М. М. Шемякин, А. С. Хохлов, Химия антибиотических веществ, 1945, стр. 20.