Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ХИМИЯ

М. Н. ФОКА и Л. Е. БУРКСЕР

ПОДВИЖНОСТЬ СЕРЫ В ТИОКИСЛОТАХ

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ И ЭТИЛКСАНТОГЕНАТОМ КАЛИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 VI 1954)

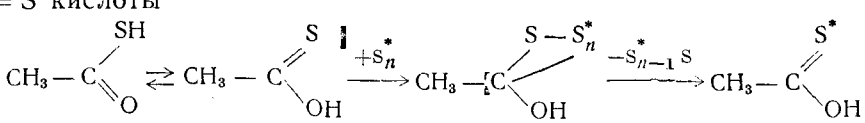
До настоящего времени было сделано сравнительно немного исследований обменных реакций соединений серы с радиоактивной элементарной серой или радиоактивным сероводородом (1). Однако эти исследования уже показали, что сера в связях с углеродом чаще всего обладает небольшой подвижностью. Так, элементарная сера не обменивается с серой сероуглерода в бензольном растворе (2), сероводород не обменивается серой с сероуглеродом в этом же растворителе при 120° (2) и с серой тиоуксусной кислоты, тиомочевины и подобных соединений в водных растворах при 100° (4).

Недавно Г. А. Блох, Е. А. Голубкова и Г. П. Миклухин (5) показали, что сера 2-меркаптобензтиазола обменивается с элементарной серой только за несколько часов при 150°. Механизмом обмена эти авторы считают (6) предварительную таутомеризацию 2-меркаптобензтиазола в тионовый таутомер, обратимо присоединяющий в дальнейшем элементарную серу. Единственной быстрой обменной реакцией серы, изученной до настоящего времени, была обменная реакция между сероуглеродом и сернистым натрием в щелочном водном растворе (7). Вероятнее всего, обмен должен быть объяснен образованием тритиокарбоната натрия.

Таблица 1

Вес исходн. серы в мг	Вес CH_3COSH в мг	Время нагревания в мин.	Активность исходн. серы (импульсов в мин. на 1 мг серы)	Равновесная активность серы (импульсов в мин. на 1 мг серы)	Активность серы в ZnS (импульсов в мин. на 1 мг серы)	% обмена
65,2	246,7	15	880	330	75	23
62,7	167,2	45	880	420	340	81
52,2	192,5	90	880	390	360	92
69,0	262,2	315	880	340	310	93

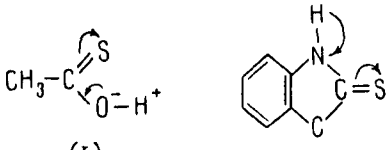
При исследовании обменной реакции между тиоуксусной кислотой и элементарной серой мы обнаружили также сравнительно невысокую подвижность серы в этом соединении. В указанной системе реакция достигает равновесия за 1,5—2 часа при 125°. Результаты наших опытов приведены в табл. 1. Механизмом этой обменной реакции мы считаем обратимое присоединение элементарной серы по двойной связи C = S кислоты



(a) (b)

Мы предполагаем, что молекулы серы обладают достаточно подвижными, легко поляризуемыми электронами, связывающими атомы серы в них. Только в этом случае молекула серы может присоединиться к поляризованной связи $C^+ - S^-$, образуя указанные промежуточные соединения (а). Если это предположение правильно, то увеличение полярности связи $C = S$ должно приводить к ускорению обменной реакции.

Имеющийся в литературе экспериментальный материал согласуется с указанным предположением. Тиоуксусная кислота (I) обладает, вероятнее всего, более поляризованной связью $C = S$, чем тионовый таутомер 2-меркаптобензтиазола (II), так как в кислоте на эту связь смещаются электроны от заведомо более ионной связи $O - H$:



(I)

(II)

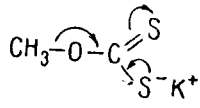
В соответствии с этим первое соединение обменивается с серой быстрее, чем второе ([6]). Далее, наше предположение подтвердилось при изучении обменной реакции между элементарной радиоактивной серой и ксантогенатом калия. Это соединение, из-за $\sigma - \pi$-сопряжения $C = S$

Таблица 2

Вес исходной серы в мг	Вес ксантогената калия в мг	Время обмена в мин.	Т-ра в °С	Активность исходн. серы	Равновесная активность серы	Активность серы в ксантогенате меди	Константа скорости в $мин^{-1}$	% обмена
				импульсов в мин. на 1 мг серы				
Толуол — спиртовый раствор (по 30 мл)								
128,0	324,5	0*	0	6640	3300	17	—	0
128,0	324,4	10	0	6470	3210	650	0,0224	20,1
128,2	324,6	15	0	6780	3370	1030	0,0242	30,7
128,0	324,0	20	0	6470	3260	1230	0,0238	37,5
127,8	324,6	45	0	6010	2980	2230	0,0305	74,7
128,0	324,3	60	0	6260	3110	2670	0,0324	85,8
127,8	323,6	3	18,3	5940	2960	800	0,1045	26,9
127,8	324,4	8	18,3	5940	2870	1750	0,1203	60,8
128,2	324,2	15	18,3	5940	2960	2310	0,0996	80,9
Сероуглерод — спиртовый раствор (по 10 мл)								
128,0	324,3	0*	0	6640	3300	18	—	0
129,0	323,9	2	20,0	5360	2680	610	0,1219	22,6
128,5	341,8	5	20,0	5440	2630	1460	0,1606	55,2
128,0	324,0	10	20,0	7300	3630	2500	0,1171	66,1
128,0	324,3	40	20,0	7300	3620	2640	0,3273	73,0
128,0	342,0	60	20,0	7300	3530	2940	0,3000	83,5

* Контрольный опыт с 10 мл обоих растворителей.

связи со связью $O-CH_3$ и очень полярной связью $S^- - K^+$, должно обладать в значительной мере поляризованной связью углерода с серой



Увеличение полярности связи $C=S$ в этилксантогенате калия должно, согласно нашей схеме, приводить к ускорению обменной реакции с элементарной серой. Опыт подтвердил это предположение. Этилксантогенат калия очень быстро обменивает свою серу с элементарной серой. В толуольно-спиртовом растворе полупериод времени достижения обменного равновесия, как это видно из данных, приведенных в табл. 2, составляет всего 6 мин. при $18{,}3° \pm 0{,}2$.

Опыты обмена в сероуглеродно-спиртовом растворе заслуживают особого внимания. Как видно из данных табл. 2, скорость обменной реакции, определенной по активности ксантогената, при длительных временах взаимодействия характеризуется резким ростом констант скорости и заниженными процентами обмена. Мы приписали это наблюдение тому, что в обменную реакцию включается сероуглерод.

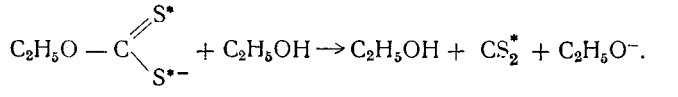
Таблица 3

Вес исходн. серы в мг	Вес ксантогената калия в мг	Время обмена в мин.	Т-ра в °С	Активность исходн. серы	Равновесная активность серы	Активность серы после обмена	Активность серы в этилксантогенате меди
				импульсов в мин. на 1 мг серы			
142,9*	161,1	60	100	15000	1000	950	900
135,7	177,9	120	100	15000	960	970	—
130,8	215,9	300	100	15000	860	890	—

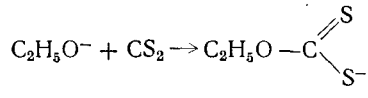
* Во всех опытах прибавлено 2 мл CS_2 и 1 мл C_2H_5OH.

Действительно, при опытах, проведенных при 100° (табл. 3), активности серы и ксантогената, выделенных из смеси, оказались близкими к вычисленным для полного обмена в системе сера — ксантогенат — сероуглерод *.

Реакция, повидимому, протекает так, что этилксантогенат калия после обмена подвергается алкоголизу по схеме



Этилат калия взаимодействует далее с сероуглеродом, образуя неактивный ксантогенат



который снова обменивается с элементарной серой. Без этилксантогената калия сероуглерод с серой не обменивается ([2]).

* Повидимому, это наблюдение позволит легко синтезировать меченый сероуглерод, для получения которого нет удобных методов.

Изотопные обменные реакции всегда протекают по уравнению кинетики первого порядка. Однако только при бимолекулярной обменной реакции константы скорости, найденные по этому уравнению, будут зависеть от концентраций реагирующих соединений.

В толуольно-спиртовом растворе константа скорости обменной реакции равна 0,108° при 18,3° ± 0,2. В сероуглерод-спиртовом растворе эта константа равна 0,132 при 20,0° ± 0,15. Примерное равенство констант скорости при изменении концентрации реагирующих веществ в 3 раза указывает на то, что скорость реакции обмена определяется внутримолекулярной стадией, так как в противном случае мы должны были бы наблюдать изменение констант скорости при разбавлении.

Следует предположить, что скорость реакции определяется скоростью распада промежуточного полисульфидного продукта типа (а).

Опыты

Опыты обмена тиоуксусной кислоты и серы проводились в запаянных ампулах в жидкостном термостате. Тиоуксусная кислота была получена из уксусной кислоты и P_2O_5. Кислота содержала несколько процентов загрязнений, чем объясняется то, что (см. табл. 1) при равновесии мы не находим 100% обмена.

После обмена тиоуксусная кислота отгонялась от серы при 125° в течение 15 мин. и кипятилась с 5% раствором уксуснокислого цинка. Образующийся сернистый цинк отфильтровывали, промывали водой, спиртом, эфиром и обрабатывали в течение 1 часа горячим сероуглеродом. Осадок высушивали в вакууме при комнатной температуре. Активность сернистого цинка измерялась при помощи торцевого счетчика.

Растворы ксантогената калия и серы в толуол- или сероуглерод-спиртовых смесях сразу же после нагревания в закрытых пробками колбах встряхивали с 30 мл воды, имеющей ту же температуру, что и реакционные смеси. При этом происходило мгновенное разделение слоев. Водно-спиртовый слой промывали толуолом (или сероуглеродом), отфильтровывали и осаждали водным раствором хлорной меди. При этом осаждался ксантогенат одновалентной меди, который промывали водой, спиртом, эфиром и в течение часа обрабатывали горячим сероуглеродом. Затем активность осадка, высушенного в эксикаторе над $CaCl_2$, определяли, как указано выше. Исходная радиоактивная сера переводилась для определения активности в сульфат бензидина.

Выражаем благодарность Г. П. Миклухину за предложенную тему и помощь в работе.

Киевский медицинский стоматологический институт

Поступило 30 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952. [2] R. Coolly, D. Yost, E. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2970 (1939). [3] D. L. Douglas, R. A. Colly, D. M. Yost, ibid., **71**, 3237 (1949). [4] J. Tuck, J. Chem. Soc., 1292 (1939); H. Tarver, S. Schmidt, J. Biol. Chem., **146**, 69 (1942). [5] Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, **86**, 569 (1950). [6] Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, **90**, 201 (1953). [7] R. R. Edwards, F. B. Nesbett, A. K. Solomon, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1670 (1948); L. Eldjarn, Acta Chem. Scand., **3**, 644 (1949). [8] А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Юбил. сборн. АН СССР, Изд. АН СССР, 1947. [9] С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 601 (1940).