

УДК 547.269.5

ХИМИЯ

С. В. АМОСОВА, Б. А. ТРОФИМОВ, Н. Н. СКАТОВА, О. А. ТАРАСОВА,
А. Г. ТРОФИМОВА, В. В. ТАХИСТОВ, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ТИОЛАЦЕТАТ-АНИОНА С ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

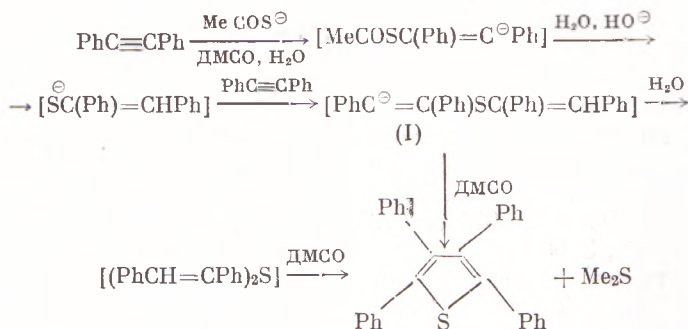
Ранее мы установили ⁽¹⁾, что соли разнообразных S—H кислот реагируют с ацетиленовыми соединениями в водно-органической среде, образуя в зависимости от условий реакций и структуры реагентов соответствующие моно- или дивинилсульфиды.

Эти реакции открывают новые возможности синтеза ряда ненасыщенных серусодержащих соединений, являющихся до настоящего времени труднодоступными. Полученные данные будут опубликованы более подробно в ближайшее время. Для иллюстрации одной из синтетических возможностей указанных выше реакций мы приводим здесь частный пример присоединения тиолацетата калия к дифенилацетилену. Единственным продуктом этой реакции, осуществляемой в среде водного диметилсульфоксида (ДМСО) при 140—160°, является тетрафенилтиофен (ТФТ), образующийся с выходом 50—60%, т. пл. 180,5°, т. пл. смешанной пробы 180,5°.

Найдено %: С 86,38; Н 5,53; S 8,19
C₂₈H₂₀S. Вычислено %: С 86,15; Н 5,64; S 8,21

Использовавшееся мольное соотношение дифенилацетилен : тиолуксусная кислота : едкий калий составляло 3:1:2. На 0,1 мол. тиолуксусной кислоты брались 8 мл воды и 75 мл ДМСО.

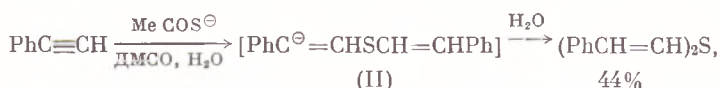
Учитывая возможность образования при реакциях такого типа дивинилсульфида ⁽¹⁾, можно предположить, что взаимодействие тиолацетата калия с дифенилацетиленом протекает через первоначальное образование тетрафенилдивинилсульфида (или аниона I), который далее окисляется ДМСО до ТФТ по схеме:



Количество выделившегося диметилсульфида соответствует выходу образовавшегося ТФТ.

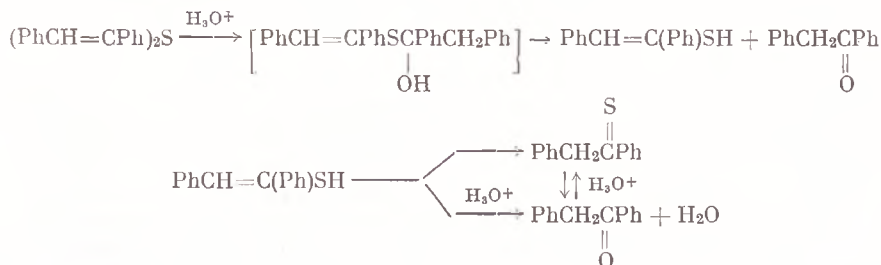
Наиболее вероятно окисление аниона I, так как тетрафенилдивинилсульфид (цис-, цис-изомер относительно фенильных групп), специально синтезированный, не окисляется до ТФТ в этих условиях. Косвенным доказательством образования интермедиата I является и то, что фенилацетилен в аналогичных условиях приводит к образованию дифенилдивинилсульфида, поскольку соответствующий анион II должен быть более стабилен к окислению (заряд менее делокализован, выше потенциал иониза-

тии, больше энергия высших занятых орбиталей) по сравнению с анионом I.



Строение ТФТ доказано данными тонкослойной хроматографии, масс-спектрометрии, п.м.р., и.-к., у.-ф. спектроскопии, а также изучением его химических свойств. По всем этим характеристикам синтезированный ТФТ не отличается от заведомого образца, полученного по методу ⁽²⁾ и очищенного на хроматографической колонке.

При кипячении с 15% H₂SO₄ (водно-диоксанный раствор, 1:1) полученный ТФТ не изменяется, и сероводород не образуется (проба с Cd²⁺). В случае же любого изомера тетрафенилдивинилсульфида должен образовываться сероводород по схеме ⁽³⁾:



Нагревание ТФТ с 20% спиртовым раствором сулемы также не приводит к его изменению (не обнаружены даже следы HCl). В этих условиях любые α, β-непредельные сульфиды дают эквивалент хлористого водорода ⁽⁴⁾. Это соединение устойчиво и к гидролизу водным раствором 1N NH₂OH·HCl при 100° в течение 10 час. (HCl не обнаружен). В масс-спектре ТФТ проявляется M⁺ ион при m/e 388, (M-C₆H₄)⁺ при m/e 312, (M-C₆H₅)⁺ при m/e 310, (PhC=CPh)⁺ при m/e 178 и др. В спектре отсутствует пик иона, соответствующего тетрафенилдивинилсульфиду (m/e 390).

Не замечено никаких изменений в данных тонкослойной хроматографии, спектрах п.м.р., и.-к., у.-ф. спектрах ТФТ, возвращенного из всех перечисленных выше реакций. В спектре п.м.р. ТФТ (CCl₄, стандарт — циклогексан, спектрометр «Тесла», 80 Мгц) имеется острый пик при 5,7 м.д. (7,12 м.д. по отношению к тетраметилсилану) с интенсивностью, соответствующей восьми протонам, и широкий несимметричный мультиплет в сильном поле, простирающийся вплоть до 5,4 м.д. (6,81 м.д. по тетраметилсилану). Интенсивность последнего соответствует двенадцати протонам. В и.-к. спектре ТФТ (таблетки с KBr) имеются полосы поглощения (см⁻¹): 448 сл., 466 сл., 490 сл., 520 сл., 590 ср., 615 сл., 695 с., 750 с., 770 ср., 795 ср., 918 ср., 1030 ср., 1075 ср., 1390 ср., пл., 1448 ср., 1485 ср., 1500 ср., 1604 ср., 3030 ср., 3060 ср., 3080 ср. У.-ф. спектр (в циклогексане) содержит четыре отчетливых максимума поглощения ~203 мμ (ε 77490), 247 мμ (ε 26550), 263 мμ (ε 21180) и 315 мμ (ε 14630).

Исследование механизма вышеописанной и родственных ей по типу реакций продолжается.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
26 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, Тез. докл. XII научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, Рига, 1972, стр. 102. ² М. Г. Воронков, В. Э. Удре, Хим. гетероциклич. соед., № 5, 683 (1965). ³ М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 154. ⁴ М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 526.