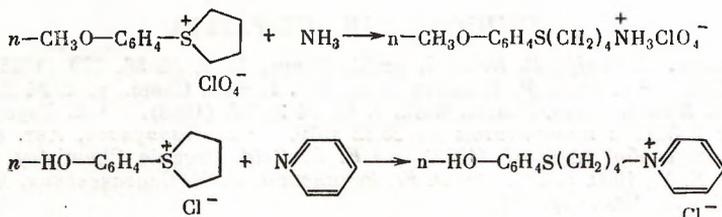


Е. Н. КАРАУЛОВА, Г. Д. ГАЛЬПЕРН, Т. С. БОБРУЙСКАЯ, В. Д. НИКИТИНА  
ПРЕВРАЩЕНИЕ АРИЛ-ТИАЦИКЛАНИЛСУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ  
В АМИНО-АЛКИЛАРИЛСУЛЬФИДЫ ИЛИ  
В АММОНИЙ-АЛКИЛАРИЛСУЛЬФИДЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ  
АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ

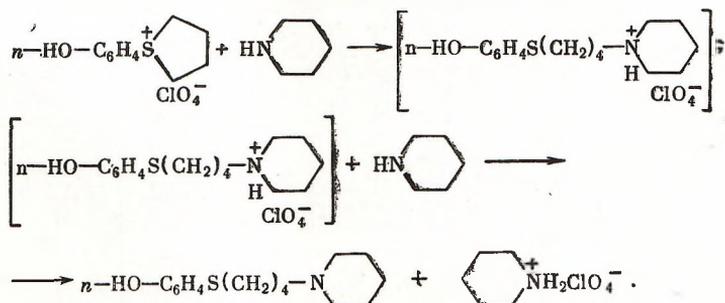
(Представлено академиком Б. А. Долгополовым 1 X 1973)

При нагревании солей алкил- или арил-тиацикланилсульфония с такими основаниями, как едкое кали, этилат натрия, трет.-бутилат калия, гетероатомные кольца этих солей размыкаются и в зависимости от условий реакции образуются ненасыщенные сульфиды и алкоксисульфиды (1, 2). Известно действие пиридина на соли диалкил-арилсульфония — при нагревании с пиридином эти соли отщепляют алкил с образованием алкиларилсульфидов и алкилпиридиний хлорида, обычно легче всего отщепляется метил (3).

Нами впервые изучено действие аммиака, пиридина и ряда вторичных аминов на соли арил-тиацикланилсульфония. При этом оказалось, что при нагревании соли арил-тиацикланилсульфония с жидким аммиаком или с пиридином, происходит разрыв C—S-связи гетероцикла и присоединение основания с образованием C—N-связи. Это сопровождается переносом кислотного остатка с атома серы на атом азота, т. е. имеет место превращение сульфониевой соли в аммониевую:



При взаимодействии солей арил-тиацикланилсульфония со вторичными аминами (пиперидином, морфолином, гексаметиленимином, диэтил- и дибутиламином) реакция идет аналогично, но соль аммоний-алкил-арилсульфида очень быстро реагирует со второй молекулой амина, и образуется арил-(аминоалкил)-сульфид и соль соответствующего амина:



Реакции между арил-гиацккланилсульфониевыми солями и азотистыми основаниями идут количественно. Эти реакции открывают новый путь синтеза аминосульфидов (в случае вторичных аминов) и аммоний-алкил-арилсульфидов (в случае аммиака или пиридина) <sup>(4)</sup>. Доступные способы синтеза исходных арил-гиацккланилсульфониевых солей предложены одним из авторов <sup>(5)</sup>.

Для осуществления рассмотренных превращений раствор сульфониевой соли в спирте кипятят в течение нескольких часов со стехиометрическим количеством амина; в случае аминов, кипящих ниже спирта, реакцию целесообразнее вести в среде амина; с жидким аммиаком реакцию ведут в автоклаве при 55°. Аминосульфиды отделяют от аммониевых солей экстракцией эфиром, бензолом или гептаном остатка после удаления растворителя из реакционной смеси. Состав полученных аминосульфидов и ряда их производных (N-хлоргидратов, N-иодметилатов, N-иодцетилатов) подтвержден данными элементного анализа. Так, для *n*-оксифенил-4-N-пиперидино)-бутилсульфида

Найдено %: С 68,3; Н 8,9; S 12,2; N 5,4  
C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>SNO. Вычислено %: С 67,9; Н 8,7; S 12,4; N 5,3

для перхлората *n*-метоксифенил-4-(амино)-бутилсульфида

Найдено %: N 4,3. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>SO<sub>5</sub>NCl. Вычислено %: N 4,5

Строение аминосульфидов установлено с применением спектроскопии п.м.р. Так, для *n*-метоксифенил-(диэтиламино)-бутилсульфида по данным спектра п.м.р. подтверждено наличие структурных элементов: *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, CH<sub>3</sub>O—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N—.

Аминосульфиды и аммониевые соли на их основе имеют широкую область применения в частности, в качестве физиологически активных веществ <sup>(6, 7)</sup>.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
10 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Runge, E. Profft, R. Druх, J. prakt. Chem., В. 2, № 56, 279 (1955); РЖХим. 1956, № 32488. <sup>2</sup> J. Jano, M. Ishihara et al., Int. J. Sulf. Chem., v. 2, № 3, 17 (1972). <sup>3</sup> S. Ukai, K. Hirose. Chem. Pharm. Bull., v. 16, № 2, 195 (1968). <sup>4</sup> Е. Караулова, Авт. свид. СССР 335941 с приоритетом от 23.12 1970. <sup>5</sup> Е. Караулова, Авт. свид. СССР 327189. Бюлл. изобр. № 5, 67 (1972). <sup>6</sup> E. E. Reid, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, v. 2, N. Y., 1960, p. 289. <sup>7</sup> Ф. Ю. Рачинский, Н. М. Славачевская, Химия аминотиолов, М.—Л., 1965, стр. 146.