

از: پاریس

اثر گوگرد در مجاورت کلرور آلومی نیوم روی بنزن و مشتقات آن

نقارش

دکتر ایرج لاله زاری

مقدمه: آقای پروفیسور شارونا (۱) استاد کرسی شیمی آلی دانشکده دارو سازی پاریس اینجانب را مأمور نمودند که درباره اثر گوگرد در مجاورت کلرور آلومینیم روی ترکیبات مختلف بنزنی برومو بنزن، یدو بنزن، سیانو بنزن و تیوسیانات دوفنیل تحقیق بعمل آورد.

A - اثر گوگرد در مجاورت کلرور آلومینیم روی بنزن:

وارد کردن گوگرد در ملکول بنزن برای اولین بار بوسیله فرایدل و کرافت انجام شد. دانشمندان نامبرده در اثر جوشانیدن گوگرد با بنزن و کلرور آلومینیم

اجسام: تیوفنل (۲) (C_6H_5SH) ، سلفوردوفنیل $(C_6H_5 > S)$

و تیانترن $(C_6H_4 < \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} > C_6H_4)$ را بدست آوردند.

دانشمندان دیگر بعداً آزمایشهای نامبرده را تکرار کرده نتایجی غیر از آنچه فرایدل و کرافت بدست آورده بودند بدست آوردند. ضمن آزمایشهای مکرر اینجانب متوجه گردید که با تغییر شرائط آزمایش (حرارت و مدت) میتوان بچگونگی این واکنشهایی برد بدینترتیب معلوم شد که:

۱ - تشکیل تیانترن در اثر گوگرد در مجاورت کلرور آلومینیم در دومر حله انجام میگردد:

الف - تشکیل سلفوردوفنیل.

ب: تشکیل تیانترن.

۲ - اجسام حاصله درین آزمایشها بر خلاف آنچه تا کنون تصور میکردند

بصورت ترکیبات اضافی با کلرور آلومینیم بوجود نیامده بلکه بعد از اینکه تشکیل شدند در اثر حرارت یا طول مدت با کلرور آلومینیم ترکیبات اضافی میدهند.

۳ - ضمن آزمایشها این نکته روشن شد که کلرور آلومینیم همراه بخارات بنزن تقطیر میشود.

۴ - برای اولین بار معلوم گردید که هیدروژن سلفوره SH_2 میتواند در مجاورت کلرور آلومینیم روی بنزن اثر کرده ترکیبات تیوفنله بدهد.

۵ - از یک مخلوط گوگرد کلرور آلومینیم و بنزن که مدت یک هفته در حرارت $120-130^\circ\text{C}$ نگهداری شده بود مقدار سلفور دوفنیل دو برابر آنچه که تا کنون در مساعدترین شرایط بدست آمده بود بدست آمد.

B - اثر گوگرد در مجاور آلومینیم روی برومو بنزن:

ضمن یک سری آزمایشهای مختلف برای اولین بار این واکنش مطالعه شد و اجسام زیر تهیه گردید:

پارا دی برومو بنزن $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ - تیوفنل - سلفور دوفنیل - تیانترن -
 ضمناً بنزن - اسید کلر هیدریک و اسید برمیدریک و SH_2 نیز بدست آمد.
 در بررسی این واکنش مکانیسم انجام آن را نیز پیدا نمودیم.

C - اثر گوگرد در روی یدو بنزن در مجاورت کلرور آلومینیم:

بر اثر این واکنش به مقدار بسیار ناچیز تیانترن بدست آمد. تشکیل مقدار ناچیز این جسم را با اثر اسید یدهیدریک حاصله از واکنش نسبت داده برای خنثی کردن این اسید بجای کلر که بسهولت باید بنزن ترکیب میشود برم خالص بکار برده شد و بالنتیجه مقدار زیادی تیانترن بدست آمد. برای بررسی بیشتر برم را روی یدو بنزن در مجاورت کلرور آلومینیم (بدون گوگرد) اثر داده واکنش جدیدی که از نظر شیمی تئوری فوق العاده مهم است بدست آورده ام. باین ترتیب که درین واکنش برم جای ید را گرفته و برومو بنزن و پارادی برومو بنزن و پارادی یدو بنزن و یدخالص بدست میاید.

D - اثر گوگرد در روی سیانو بنزن و تیوسیانات دوفنیل در مجاورت کلرور آلومینیم

گوگرد درین اجسام هیچگونه واکنشی ایجاد نمیکند.

E - ارتو و متا برومو تیوفنل و ترکیبات آنها :

۱ - ارتو برومو تیوفنل :

الف : يك راه تازه برای سنتز این جسم پیدا کرده ام که بی نهایت سهل است.
 ب : ضمن تقطیر این جسم مشاهده گردید که اسید برمیدريك از دست داده تبدیل به تیانترن میگردد مکانیسم این واکنش را پیشنهاد کرده و از آن نتیجه گرفته میشود که اتمهای گوگرد تیانترن $C^6H^5 \begin{matrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{matrix} C^6H^5$ صریحاً در وضع ارتو می باشد.

۲ - متا برومو تیوفنل : سنتز این جسم را عملی کرده نشان داده شد که بر اثر حرارت تبدیل به تیانترن نمیشود.

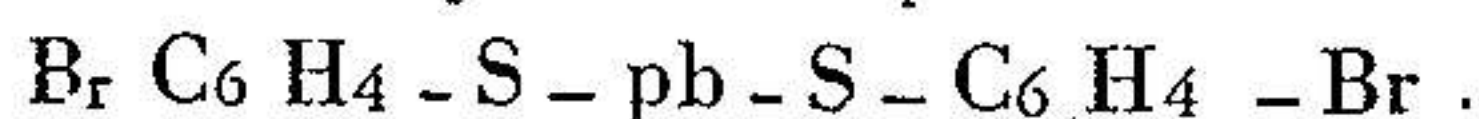
واکنشهای تازه :

۱ - ارتو برومو تیوفنل در محلول بنزنی بوسیله کلرور آلومینیم برم خود را به بنزن داده و از طرف دیگر از دو ملکول آن يك ملکول SH_2 خارج شده تبدیل بسلفوردوفنیل میشود . مکانیسم این واکنش را نیز پیدا کرده است .
 ۲ - استیل برومو تیوفنل و استیل تیوفنل با اسید سلفوريك غلیظ و سرد خاصیت احیا کننده همچنین شان میدهند این واکنش فوق العاده جالب و از نظر چندی نیز مطالعه و مکانیسم آن را نیز نشان داده است .
 (پس از گذراندن پایان نامه يك سری ترکیبات استیله مرکابتانهای تازه تهیه و این واکنش در آنها مطالعه شد که جدا گانه منتشر گردید)

جدول اجسام سنتزی تازه :

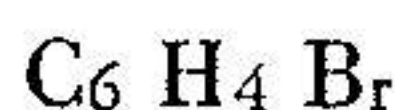
در طی این مطالعات اجسام مختلف از ترکیبات ارتو و متا برومو تیوفنل بوسیله اینجانب تهیه گردید که بعضی از آنها جزء موادرنگی و بعضی میتوانند خواص فارماکودینا ميك داشته باشند . در زیر اسامی و فورمول این مواد ذکر میگردد :

Ortho-Bromothiophenolate de plomb: 1



Di (Bromo-2- phenyl) Disulfure: $Br \ C_6H_4 \ S.S$ 2

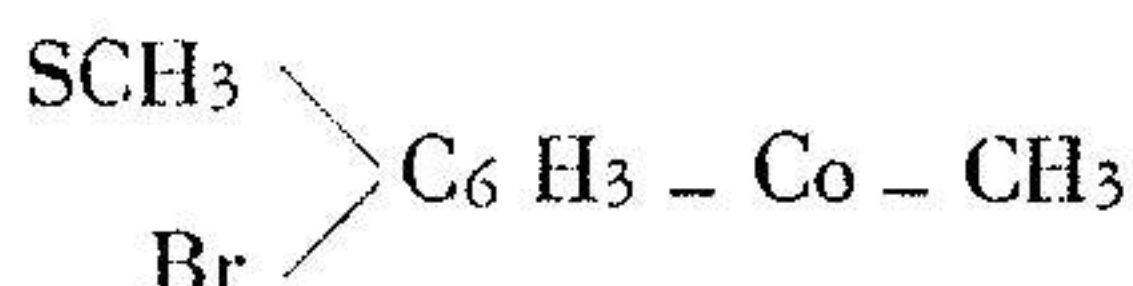
1



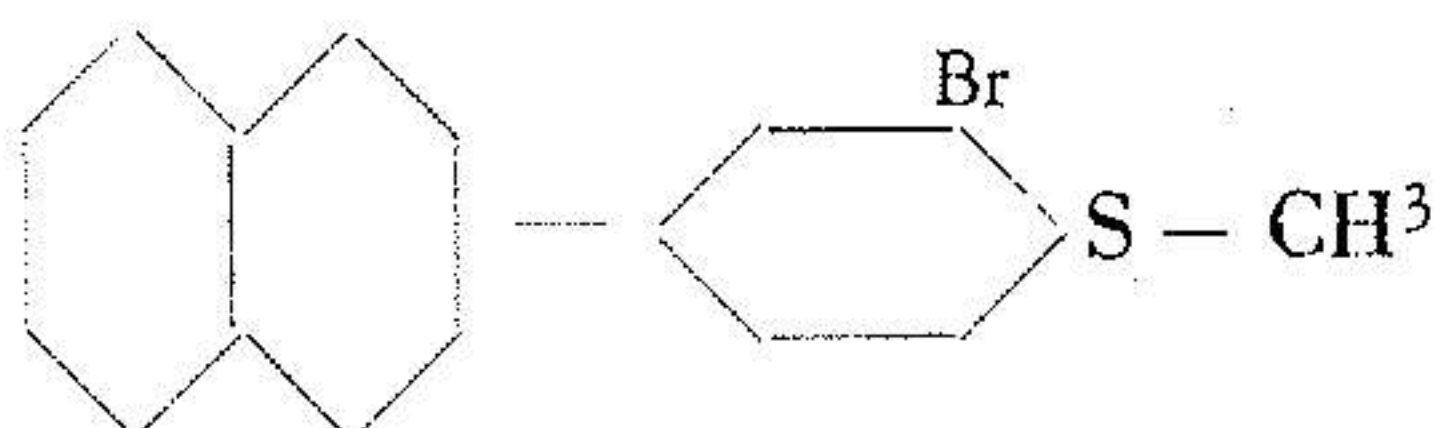
Di (Bromo-2-phenyl) Disulfone $\text{BrC}_6\text{H}_4 - \text{So}^2 - \text{So}^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Br}$. 3

Bromo - 2 - pbenyl Methyl Sulfone : $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{So}^2 - \text{CH}_3 \\ \text{Br} \end{cases}$ 4

Methyl Mercapto 1 - Bromo - 2- Aceto phenone - 4 : 5



Methyl Mercapto - 4 - Bromo - 3 - Atophan : 6



Methyl Mer capto 4 - Bromo - 3 - Qninoléine . 7

Bromo-2 Acethyl thiophenol: $\text{Br} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} - \text{Co} - \text{CH}_3$ 8

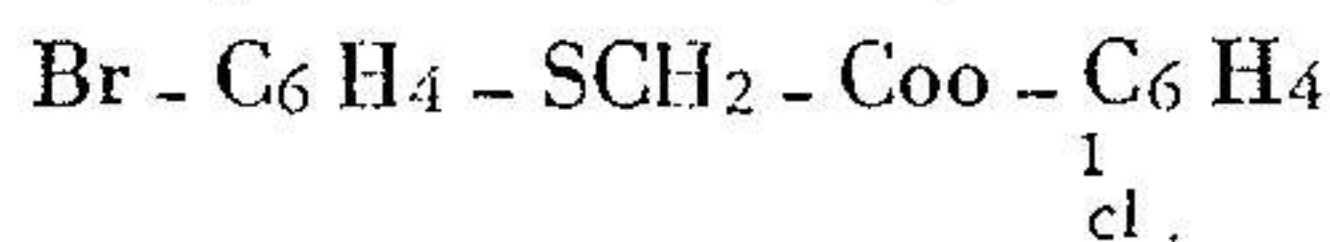
Acide Ortho-Bromo-phenyl thioglycolique 9

Chlorure de > > > 10

Bromo-7-thioindoxyle 11

Di Bromo-7-7-thioindigo. 12

Ortho-Bromo-Phenylthioglycolyl-ortho chloro phenol: 13



« « « Bromo phenol . 14

« « « Alfa Naphtol 15

Ortho-Bromo-phenylthioglycolyl ortho Bromo thiophenol. 16

Meta bromothiophenol. 17

Di (Bromo-3-phenyl) Disulfure 18

Picrate de Methyl Mercapto-4-Bromo-3-phenyl quinoléine 19

Methyl Mercapto-1-Bromo-2- Acetophenone 4-semi carbazone 20

Ortho Bromophenyl thioglycolyl de Na 21

> > thioglycolate d'Ag. 22

Bromo-7-thioindoxyl semi carbazone. 23