

## 4,4'-DIMERKAPTOBUTYLÉTER A NIEKTORÉ JEHO DERIVÁTY

L. KRASNEC, L. SZÜCS, J. ĎURINDA

Katedra chémie a Katedra farmaceutickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity  
Komenského v Bratislave

Prípravu 4,4'-dimérkaptodibutyléteru  $O(CH_2CH_2CH_2CH_2SH)_2$  (*I*) opísal prvýkrát W. Reppe [1], ktorý získal uvedenú zlúčeninu zo 4,4'-dichlórbibutyléteru [2] (*II*) a kyslého sírnika sodného. Nevýhodou tejto metódy je, že vyžaduje vyššie teploty a tlaky a že je pomerne zdľhavá. Úlohou tejto práce bolo zjednodušiť a urýchliť prípravu 4,4'-dimerkaptodibutyléteru a prípraviť niektoré nové deriváty tejto zlúčeniny za účelom bližšieho charakterizovania.

Použitím metódy, ktorá spočíva v alkalickom rozklade ditiourónovej soli, vzniknutej z *II* a tiomočoviny, odstránia sa tieto nedostatky a zlepšia výtažky.

4,4'-dimerkaptodibutyléter sa bližšie charakterizoval prevedením na niektoré deriváty. Reakciou *I* s dimethylsulfátom a diethylsulfátom v alkalickom prostredí sa pripravili S,S'-dimetyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter (*III*) a S,S'-diethyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter (*IV*) ako olejovité bezfarebné tekutiny nepríjemného zápachu. Oxydáciou *III* a *IV* peroxydom vodíka v prostredí kyseliny octovej sa získali príslušné disulfóny ako dobre kryštalizujúce látky. Sulfoxidy sa v čistom stave nepodarilo pripraviť. Oxydáciou *I* peroxydom vodíka v kyseline octovej sa pripravila kyselina dibutyléterdisulfónová-4,4' (*V*) ako bezfarebná sirupovitá tekutina. Kyselinu sa nepodarilo pripraviť bezvodú. Na túto fažosť upozornili aj J. Helberger a H. Lantermann [3], ktorí pripravili kyselinu *V* z *II* a siričitanu sodného veľmi zdľhavou metódou. Uvedení autori urobili aj syntézu diamidu kyseliny *V* cez dichlorid pôsobením tekutého amoniaku. Identický diamid sa získal rovnakou metódou z *V*, pripravenej oxydáciou *I*, čím sa dokázalo, že ide o totožnú látku.

Z kyseliny *V* sa pripravila doteraz neopísaná sodná, draselná, olovnatá a bárnatá soľ.

### Experimentálna časť

#### *4,4'-dimerkaptodibutyléter*

V 1 l trojhrdej banke opatrenej miešačkou, spätným chladičom a teplomerom sa umiesti 75 g 4,4'-dichlórbibutyléteru a 74 g tiomočoviny v 48 g vody. Zmes sa za miešania varí pod spätným chladičom 3,5 hodiny. K zmesi sa potom prídá roztok 60 g hydroxydu sodného v 600 ml vody a za miešania sa zahrieva pod spätným chladičom ďalej 2 hodiny. Reakčná zmes sa potom ochladí a horná olejovitá vrstva 4,4'-dimerkaptodibutyléteru sa oddelí. Vodná vrstva sa okyslí kyselinou sírovou a extrahuje dvakrát 100 ml éteru. Éterový extrakt sa spojí so surovým 4,4'-dimerkaptodibutyléterom, vysuší sa síranom sodným a éter sa oddestiluje. Zvyšok sa destiluje za zníženého tlaku. 4,4'-dimerkaptodibutyléter je bezfarebná olejovitá tekutina, nepríjemného zápachu, dráždiaca pokožku. Výtažok 56,2 g (77 %), b. v. = 100—101 °C/0,4 mm.

*Analýza*

vypočítané	C = 49,43 %	H = 9,33 %	S = 32,99 %
nájdené	C = 49,52 %	H = 9,31 %	S = 33,08 %

*S,S'-dimetyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter*

Do 250 ml banky opatrenej miešačkou, oddelovacím lievkom a spätným chladičom sa umiesti 40 g 4,4'-dimerkaptodibutyléteru a 120 ml 4 N hydroxydu sodného. K zmesi sa za miešania pridáva z oddelovacieho lievika 27 g dimethylsulfátu. Teplota samovoľne vystúpi na 70—75 °C. Táto teplota sa udržiava 1,5 hodiny. Po ochladení sa olejovitá vrstva oddelí a vodný podiel sa extrahuje 50 ml éteru. Éterový extrakt sa spojí s olejovitou vrstvou a vysuší síranom sodným. Po oddestilovaní éteru sa zvyšok destiluje za zníženého tlaku. S,S'-dimetyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter je olejovitá tekutina nepríjemného zápachu. Výtažok 28 g (78 %), b. v. = 116 °C/0,5 mm.

*Analýza*

vypočítané	C = 54,00 %	H = 9,97 %	S = 28,83 %
nájdené	C = 54,32 %	H = 9,88 %	S = 28,32 %

*S,S'-dietyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter*

Pripravuje sa analogicky ako S,S'-dimetyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter pôsobením 35 g diethylsulfátu. Olejovitá tekutina nepríjemného zápachu. Výtažok 27 g (67,5 %), b. v. = 119—121 °C/0,4 mm.

*Analýza*

vypočítané	C = 57,54 %	H = 10,46 %	S = 25,60 %
nájdené	C = 57,78 %	H = 10,25 %	S = 26,02 %

*4,4'-dimetyldisulfónidbutyléter*

K 5 g S,S'-dimetyl 4,4'-dimerkaptodibutyléteru v 250 ml banke opatrenej miešačkou, spätným chladičom, teplomerom a oddelovacím lievkom sa pridá v priebehu 15 minút 12 g 30 % peroxydu vodíka a 30 ml kyseliny octovej. Teplota samovoľne vystúpi až na 70 °C. Potom sa zmes varí pod spätným chladičom za miešania 1,5 hodiny. Po ochladení sa vylúči biela kryštaličká látka, ktorá sa prekryštalizuje z etanolu. Biele šupinkovité kryštály, výtažok 5,1 g (79 %), b. t. = 85,5 °C.

*Analýza*

vypočítané	S = 21,63 %
nájdené	S = 21,87 %

*4,4'-dietyl disulfónidbutyléter*

Pripravuje sa ako 4,4'-dimetyldisulfónidbutyléter. Biele šupinkovité kryštály (z etanolu), výtažok 5 g (80,6 %), b. t. = 99—100 °C.

*Analýza*

vypočítané	S = 19,76 %
nájdené	S = 20,14 %

*Kyselina dibutyléterdisulfónová-4,4'*

V 1,5 l banke opatrenej miešačkou, spätným chladičom, oddelovacím lievkom a teplomerom sa zmieša 40 g 4,4'-dimerkaptodibutyléteru s 30,75 ml kyseliny octovej. Za mie-

šania sa pridá 278 g 30 % peroxydu vodíka v 278 ml kyseliny octovej takou rýchlosťou, aby teplota zmesi nepresahovala 50 °C. Táto teplota sa udržiava 2,5 hodiny. Potom sa zahrieva ešte 1 hodinu pri 60 °C. Kyselina octová sa oddestiluje za zniženého tlaku. Zvyšok sa zriedi 250 ml vody a roztok sa pretrepe dvakrát 100 ml éteru. Po oddelení éterovej vrstvy sa vodný roztok opäť odparí za zniženého tlaku. Ak je to potrebné, tento postup sa zopakuje. Odparenie kyseliny octovej, resp. vody sa uskutočňuje pri teplote kúpela 60 °C a tlaku 12 mm. Pri vyšej teplote kúpela kyselina dibutyléterdisulfónová-4,4' hnedne. Kyselina dibutyléterdisulfónová-4,4' je bezfarebná sirupovitá tekutina. Výtažok 49 g (85 %).

*Analýza:* titráciou 0,1 N hydroxydom sodným na brómkrezolovú zelen. Stanovené 93 %.

#### *Soli kyseliny dibutyléterdisulfónovej-4,4'*

Sodná, draselná a olovnatá soľ sa pripravili neutralizáciou kyseliny dibutyléterdisulfónovej-4,4' s príslušnými uhličitanmi, bárnatá soľ neutralizáciou s hydroxydom bárnatým. Hodnoty neutralizácií sú uvedené v tabuľke. Sodná a draselná soľ sa po zahustení vodného roztoku a izolácii prekryštalizovali z vody. Olovnatá a bárnatá soľ po zahustení vodného roztoku sa vyzrážali etanolom. Výsledky analýzy (stanovenie katiónov) zodpovedalo výpočtom.

### Súhrn

Pripravil sa 4,4'-dimerkaptodibutyléter doteraz neopísaným spôsobom s lepším výtažkom a v kratšej dobe. Zo 4,4'-dimerkaptodibutyléteru sa pripravili S,S'-dimetyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter a S,S'-dietyl 4,4'-dimerkaptodibutyléter. Ich oxydáciou sa získali príslušné sulfóny. Vypracovala sa doteraz neopísaná metóda prípravy kyseliny dibutyléterdisulfónovej-4,4' oxydáciou 4,4'-dimerkaptodibutyléteru a jej neutralizáciou sa pripravila sodná, draselná, olovnatá a bárnatá soľ.

## 4,4'-ДИМЕРКАПТОДИБУТИЛЭФИР И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ДЕРИВАТЫ

Л. КРАСНЕЦ, Л. СЫЧ, Я. ДЮРИНДА

Кафедра химии и Кафедра фармацевтической химии Фармацевтического факультета  
Университета имени Коменского в Братиславе

### Выводы

Был приготовлен 4,4'-димеркаптодибутилэфир до сего времени неописанным способом с лучшим выходом и в более короткое время. Из 4,4'-димеркаптодибутилэфира были приготовлены S,S'-диметил-4,4'-димеркаптодибутилэфир и S,S'-диэтил-4,4'-димеркаптодибутилэфир. Их окислением были получены сульфоновые соединения. Был разработан до сего времени неописанный метод приготовления дибутилэфирдисульфоновой-4,4' кислоты окислением 4,4'-димеркаптодибутилэфира и её нейтрализацией была приготовлена натриевая, калиевая, свинцовая и барисовая соль.

Поступило в редакцию 28. 10. 1959 г.

## 4,4'-DIMERCAPTODIBUTYLÄTHER UND EINIGE SEINER DERIVATE

L. KRASNEC, L. SZÜCS, J. ĎURINDA

Lehrstuhl für Chemie und Lehrstuhl für pharmazeutische Chemie der pharmazeutischen  
Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

### Zusammenfassung

Es wurde nach einem bisher nicht beschriebenen Verfahren in besserer Ausbeute und kürzerer Zeit der 4,4'-Dimercaptodibutyläther hergestellt. Aus diesem 4,4'-Dimercaptodibutyläther wurden die Verbindungen S,S'-Dimethyl-4,4'-dimercaptodibutyläther und S,S'-Diäthyl-4,4'-dimercaptodibutyläther hergestellt. Durch Oxydation dieser Verbindungen wurden die entsprechenden Sulfone erhalten. Es wurde eine bisher nicht beschriebene Methode zur Herstellung der Dibutylätherdisulfon-4,4'-säure durch Oxydation des 4,4'-Dimercaptodibutyläthers ausgearbeitet. Durch Neutralisation dieser Säure wurde das Natrium-, Kalium-, Blei- und Bariumsalz hergestellt.

In die Redaktion eingelangt den 28. 10. 1959

### LITERATÚRA

1. Reppe W., Ann. 596, 80—156 (1955). — 2. Kliem A., Schniepp L. E., J. Am. Chem. Soc. 70, 1839 (1948). — 3. Helberger J., Lantermann H., Ann. 586, 158—164 (1954).

Do redakcie došlo 28. 10. 1959

*Adresa autorov:*

*Prof. dr. Ludovít Krasnec, PhMr. Ladislav Szücs, PhMr. Ján Ďurinda, Bratislava,  
Mickiewiczova 13, Katedra chémie Farmaceutickej fakulty UK.*

