

6. В середине XIX века профессор химии У.К. Цейзе сообщил о своем исследовании взаимодействия ацетона с P_4S_{10} , в результате которого было получено несколько продуктов, один из которых оказался жидким. Этот продукт был настолько зловонным (запах, напоминающий кошачью мочу), что провонял весь дом, в котором Цейзе снимал квартиру. По мнению более поздних исследователей, этот продукт был тиацетоном $(CH_3)_2C=S$, но

только в 1967 году была установлена истинная структура этого соединения. Тем не менее, полученные Цейзе данные позволили бы еще в середине XIX века предложить правильную структуру.

а) Элементный состав соединения: $\omega(C)$ 54.5%, $\omega(H)$ 9.1%, $\omega(S)$ 24.2%.

б) При обработке спиртового раствора соединения концентрированным раствором сулемы ($HgCl_2$) выпадает характерный белый осадок.

в) Взаимодействие вещества с иодом и раствором гидроксида натрия приводит к образованию желтого кристаллического продукта с характерным запахом.

г) Приведенные данные не позволяют абсолютно строго установить строение соединения. Позднее с помощью спектров ЯМР было показано, что его молекула содержит 3 метильные группы.

1) Установите строение неизвестного продукта.

2) Напишите схемы реакций, описанных в пунктах б) и в).

3) Являются ли метильные группы в этом соединении эквивалентными?

№ 6

1. Сумма массовых долей углерода, водорода и серы меньше 100%. Можно предположить, что в состав неизвестного вещества входит кислород (12,2%).

По данным элементного анализа получим молекулярную формулу неизвестного вещества:

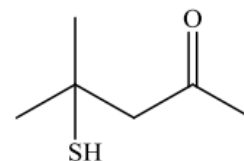
$$\frac{54,5}{12} : \frac{9,1}{1} : \frac{24,2}{32} : \frac{12,2}{16} = 4,54 : 9,1 : 0,76 : 0,76 = 6 : 12 : 1 : 1$$

Таким образом, неизвестное вещество имеет формулу $(C_6H_{12}SO)_x$. Вероятнее всего, что $x=1$, иначе вещество было бы твердым из-за высокой молекулярной массы. Наличие в веществе фрагмента C_6H_{12} указывает на то, что в него могут входить два остатка ацетона.

Реакция вещества с сулемой характерна для меркаптанов, следовательно, атом серы входит в состав группы $-SH$.

Иодоформная реакция (известная во времена Цейзе) позволяет предположить, что вещество содержит группировку метилкетона $-CO-CH_3$.

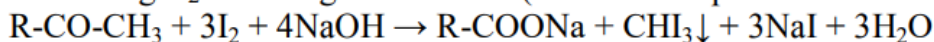
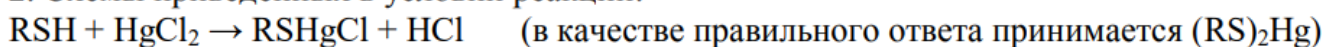
Наличие трех метильных групп позволяет предположить, что один из ацетоновых фрагментов присоединен к другому углеродом бывшей карбонильной группы, т.е. имеет место фрагмент $(CH_3)_2C<$. (Если бы два ацетоновых фрагмента соединялись концевыми атомами углерода, то в продукте были бы лишь 2 метильных группы).



Комбинируя фрагменты $-SH$, $-CO-CH_3$ и $(CH_3)_2C<$, можно установить строение неизвестного соединения (см. справа):

(В принципе, эту структуру можно было бы предложить без использования данных ЯМР. Для этого достаточно вспомнить, что при конденсации карбонильных соединений хотя бы она из молекул должна реагировать по углероду карбонильной группы. Однако, во времена Цейзе о механизмах реакций не было ничего известно, поэтому строение продукта нельзя было бы считать строго доказанным).

2. Схемы приведенных в условии реакций:



3. В продукте только 2 метильных группы являются эквивалентными, третья обладает другими свойствами.

Используемая литература: D. Seyferth. *Organometallics* **2001**, 20(1), 2-6

Рекомендации к оцениванию:

1.	Правильная брутто-формула $(C_6H_{12}SO)$ – 1 балл	1 балл
2.	Обоснование наличия в молекуле фрагмента $-CO-CH_3$ – 1 балл Обоснование наличия в молекуле группы $-SH$ – 1 балл	2 балла
3.	Правильная структурная формула продукта реакции – 3 балла	3 балла
4.	Написание двух схем реакций по 1 баллу	2 балла
5.	Эквивалентность двух из трех метильных групп – 2 балла	2 балла
ИТОГО:		10 баллов