

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян и Н. Г. Мушегян

Синтез и исследование серусодержащих соединений
на базе 1,3-дихлорбутена-2

С о о б щ е н и е I*

Соединениям серы, как известно, принадлежит важная физиологическая и производственно-практическая роль. Однако из многих возможных типов серусодержащих соединений только немногие встречаются в растительных и животных организмах. Сравнительно мало получено этих соединений и синтетически. В числе природных физиологически важных соединений серы имеются также построенные по типу простейших меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, как, например, γ -²-гидроксипропил-метилсульфид (соя), дивинилсульфид (черемша), диаллилсульфид, диаллилдисульфид, аллил-пропил-дисульфид (чеснок), 1-пропенил-вторично-бутил-дисульфид, цистеинцистин и т. д.

Интерес к содержащим серу соединениям возрастает также по другим причинам, например, фактом изостеричности двухвалентной серы—S—и группы—CH=С—и рядом удивительных сходств в физических, химических и физиологических свойствах содержащих эти структуры изостеров.

За последние годы в отечественной и иностранной литературе часто появляются работы, посвященные синтезу и изучению свойств серусодержащих соединений, в том числе и сульфидов и дисульфидов, например, ди-(метилаллил)-сульфида, ди-(метилаллил) дисульфида, аллилсульфида и т. д., с целью выяснения их пригодности для борьбы с вредителями сельского хозяйства и с микроорганизмами, а также для использования их в качестве промежуточных продуктов при получении красок и т. д.

В 1941—42 гг. В. Д. Азатяном и М. И. Аракелян [1] были получены некоторые производные 1,3-дихлорбутена-2—отхода промышленности, отчасти с целью выяснения их пригодности для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Из этих производных нитрил оказался довольно эффективным средством против некоторых вредителей, в частности против амбарных вредителей зерна (долгоносиков), распространенных и причиняющих существенный вред на хранили-

* Доложено на сессии Уч. совета Хим. ин-та АН Арм. ССР 20 XI 1950 г.

щах зерна. Существенным недостатком нитрила являлось то, что для его получения требовались цианистые натрий или калий, или цианплав, требующие особых предосторожностей при обращении с ними.

Нам казалось, что для борьбы с вредителями могут представить интерес также другие производные 1,3-дихлорбутена-2, содержащие серу: ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$, алкил (или арил) — (3-хлорбутен-2-ил) сульфиды, $\text{R}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ и ди(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид, $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$, ввиду наличия в их молекуле серы и хлора, применение соединений которых, а также элементарной серы, в практике сельского хозяйства хорошо известно. Хлор, однако, должен быть не слишком активным, чтобы не повредить и самим растениям, подлежащим защите от вредителей. Таким хлором должны были быть третичные атомы хлора в намеченных к синтезу сульфидах и дисульфидах — у атомов углерода, связанных двойной связью.

Наше предположение подкреплялось также литературными данными. Например, в одном из американских патентов 1936 г. [2] указывается на ценность, именно против вредителей сельского хозяйства, двух соединений, имеющих относительно сходные с упомянутыми выше сульфидом и дисульфидом строение и состав, но не со-

держащих хлора: ди-(метилаллил) сульфида,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{S} \end{array} \quad \text{и}$$
 ди-(метилаллил) дисульфида,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{S}_2 \end{array} \quad \text{Имеются указания}$$

и на то, что некоторые органические сульфиды, например, аллил- и пропилсульфиды, являются довольно активными препаратами против стафилококков, стрептококков, тифозных бацилл и т. п., убивая многих из них при разбавлении 1:1000—1:500 [3].

Попытки получить сульфид из 1,3-дихлорбутена-2 были сделаны одним из нас в 1941—42 гг. Опыты проводились с безводным сернистым натрием в спиртовом растворе. Сульфид получить не удалось. Получалось лишь небольшое количество темнокоричневого цвета густого, прозрачного масла, неизменяющегося при хранении в течение ряда лет, но моментально переходящего в высокополимерный, тягучий, каучукоподобный продукт под действием спирта. Эти работы тогда были прерваны и вновь были начаты лишь в 1949 г.

Просмотр литературы последних лет дал новый материал, подтверждающий возможность практического значения намеченных нами к синтезу и испытанию сульфидов. Так, по американским данным 1944 г. [4] метилаллилдисульфид оказался весьма эффективным также против мясных мух, сохраняя свою силу в течение двух недель при применении на овцах. По другим данным [5] слабый

раствор метилаллилсульфида, а также дибутилсульфид, обладают отпалкивающей или убивающей способностью в отношении вредителей.

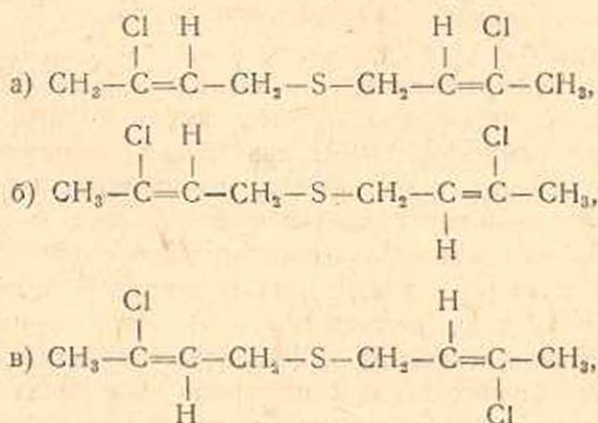
Имеются также указания на то, что алкениловые сульфиды могут быть использованы также в качестве промежуточных продуктов при получении красок и т. п. [6].

Таким образом, казалось вероятным, что ди-(3-хлорбутен-2-ил)-сульфид, алкил-(или арил)-(3-хлорбутен-2-ил) сульфиды и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид будут обладать некоторой токсичностью, может быть достаточной для борьбы против грибных заболеваний, паразитов или других вредителей сельскохозяйственных культур.

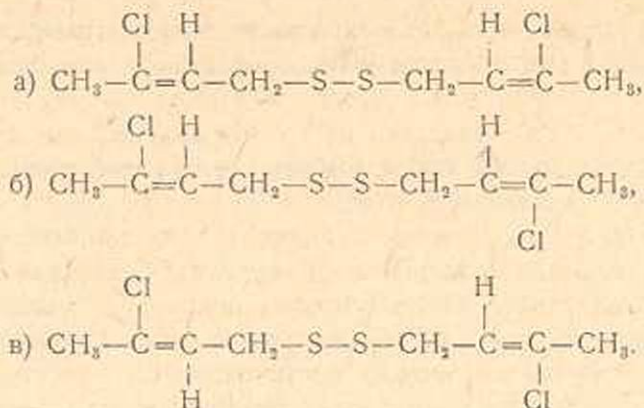
Нами просинтезированы: ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид. Первые два сульфида и дисульфид были переданы на испытание в Институт фитопатологии и зоологии АН Арм. ССР против вредителей сельского хозяйства. Предварительные результаты испытаний в 1949—1950 гг. показали, что эти соединения проявляют выраженные акарисидные свойства. В ряде случаев они вызывали гибель причиняющих существенный вред хлопковым полям подгрызающей совки и паутинного клещика хлопчатника и его личинок на 50—100%.

Для сравнения с эффективностью наших сульфидов был просинтезирован и передан на испытание также диаллилсульфид.

Поскольку в состав синтезируемых нами сульфидов и дисульфида входил хлорбутениловый остаток 1,3-дихлорбутена-2, то на основании работ Азатяна и Жамагорцяна [7] по выделению стереоизомеров 1,3-дихлорбутена-2 и получению стереоизомерных пар эфиров из него и фенола, гваякола и бензилового и октилового спиртов следовало ожидать образование стереоизомеров и в случае сульфидов и дисульфида. Например, для ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида следовало ожидать образование стереоизомеров:



а в случае, например, дисульфида:



Учитывая прежние наши неудачи по синтезу сульфида из 1,3-дихлорбутена-2 и безводного сернистого натрия в спиртовом растворе, растворитель-спирт был заменен водой. Это изменение не только привело к положительному результату, но и обеспечило высокие выходы сульфида, достигающие 76,4%, а в лучших опытах 85,3% теоретического выхода.

При первых наших удачных опытах по получению этого сульфида мы получали одну единственную фракцию, кипящую при 115°/11 мм, а при синтезе дисульфида—две фракции, кипящие: а) при 147°/16 мм и б) при 158,5—161°/15 мм, могущие быть чистыми изомерами или смесью отдельных изомеров в различном соотношении.

Для выяснения вопроса возможности образования теоретически ожидаемых стереоизомерных форм сульфида и дисульфида и характера двух полученных нами фракций дисульфида мы учли установленный Азатяном и Жамагорцян [7] тот факт, что при получении малых количеств продуктов присоединения 1,3-дихлорбутена-2 и при неосторожной перегонке полученных при этом продуктов выделить изомеры не удастся вследствие легкого перехода высококипящего изомера в низкокипящий. Мы приготовили сравнительно большое количество сульфида (из 295 г дихлорида и 285 г девятиводного сульфида натрия) и перегнали его, по возможности соблюдая условия, предотвращающие изомеризацию высококипящего изомера в низкокипящую форму (избежание перегрева). Было установлено, что каждый раз, при повторных перегонках, значительная часть более высококипящих фракций переходила в низкокипящую форму.

Такой результат согласуется и подтверждается установленным Азатяном и Жамагорцян [7], а также Хатч и Бэллин [8] фактом наличия стереоизомеров 1,3-дихлорбутена-2 и получением стереоизомерных пар эфиров фенола, гваякола и бензилового и октилового спиртов [7], как и фактом перехода, при повторных перегонках или при нагревании изомера с более высокой температурой кипения в низкокипящую форму, как в случае этих эфиров и 1,3-дихлорбутена-2 [7], так и в случае, например, 2-бромбутена-2 [9] и 1-бромбутена-1 [10] и др.

Факт получения стереоизомеров дисульфида явствует из выделения двух основных фракций, кипящих при $147^{\circ}/16$ мм 52,25 % и при $158,5-161^{\circ}/16$ мм 47,75 % общего выхода.

Интересно отметить, что разница в температурах кипения полученных Азатыном и Жамагорцян стереоизомерных пар эфиров из 1,3-дихлорбутена-2 примерно такая же ($7-17^{\circ}$) [7].

Из химических свойств сульфидов нами были изучены возможность отщепления элементов хлористого водорода от ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида, окисление его азотной кислотой и перманганатом калия, действие на него металлического никеля по Рэнэю и окисление азотной кислотой аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида.

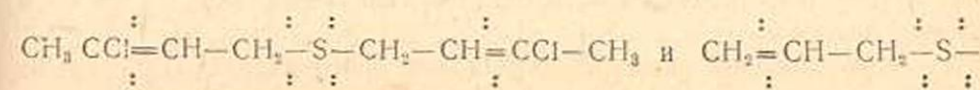
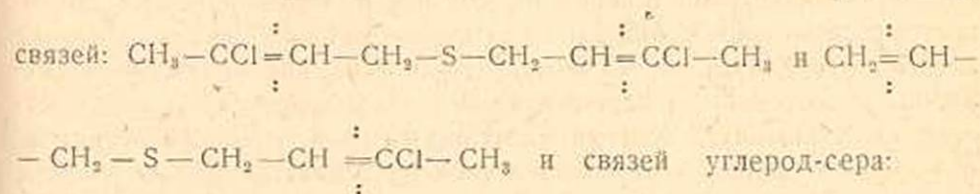
С целью отщепления элементов хлористого водорода от ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида последний обрабатывался спиртовым раствором едкого кали, взятого в разных опытах с избытком от 25 до 100%, кипячением в круглодонной колбе с обратным холодильником. Несмотря на изменения условий реакции, нам не удалось получить достаточно чистый дибутинилсульфид, хотя почти чистый дибутиниловый эфир из ди-(3-хлорбутен-2-ил)-ового эфира, путем отщепления двух молекул HCl, по данным Г. М. Мкряна [11], получается легко, с 54%-ым выходом.

Полученный нами результат можно объяснить трудностью, может быть в условиях наших опытов, полного отщепления элементов HCl от сульфида (влияние атома серы).

Как известно, алкилсульфиды, как и ароматические, окисляются азотной кислотой (уд. в. 1,2—1,3) с образованием сульфоксидов, а при нагревании их или сульфоксидов с дымящей азотной кислотой в запаянной трубке при 100° образуются сульфоны [12]. В качестве окислителей сульфидов упоминаются также 30%-ая перекись водорода в ледяной уксусной кислоте, перекись бензоила, хромовая кислота, пербензойная кислота, окислы азота, гипохлорит натрия и др.

Из высших сульфидов, например, из диизобутилсульфида, сульфоксиды получаются только при действии конц. азотной кислоты, а эти сульфоксиды переходят в сульфоны при действии перманганата калия.

В случае ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида и аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида, на основании их структуры, можно было ожидать, что окисление может произойти как с разрывом цепи по месту двойных



— $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH}_3$, с образованием кислот $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{OS}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, CH_3COOH , $\text{COOH} - \text{COOH}$, H_2SO_4 и т. п., так и без разрыва цепи, с образованием сульфоксида или сульфона, как это происходит в случае ряда органических сульфидов.

Окислением обонх упомянутых сульфидов 25%-ой азотной кислотой была получена щавелевая кислота, что свидетельствует о том, что окисление этих сульфидов в наших условиях протекает довольно легко, одновременно по месту двойных связей и по месту связи сера-метиленовые группы.

При применении более концентрированной азотной кислоты или перманганата в водной среде сульфиды полностью разлагались на более простые продукты.

Окислением ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида перманганатом калия в ацетоне был получен сульфоксид.

Известно, что никель, приготовленный по Рэнэю, обладает большим сродством как к органической, так и к неорганической сере. Из органических соединений серу он удаляет в водном или спиртовом растворе обычно на холоду [13]; при этом одновременно происходят, как побочные реакции, восстановление и выделение водорода.

Действием никеля по Рэнэю на ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид был получен ожидаемый 2-хлорбутен-2.

Были поставлены опыты также по выяснению действия на ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид серной кислоты (возможность сернокислотного гидролиза—образования дикетона), металлических натрия и цинка, хлорноватистой кислоты и брома и иода. Однако, выделить индивидуальные продукты взаимодействия сульфида с упомянутыми реагентами не удалось. Под действием серной кислоты сульфид на холоду выделяет хлористый водород в течение ряда дней и в конце концов превращается в хрупкую, блестящую черную массу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СИНТЕЗ ДИ-(ХЛОРБУТЕН-2-ИЛ) СУЛЬФИДА

К подогретому до 80—90° насыщенному или почти насыщенному водному раствору сульфида натрия в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, при постоянном нагревании и перемешивании приливается рассчитанное количество 1,3-дихлорбутена-2. Реакция протекает энергично и длится 30—45 минут. После того, как прилит весь дихлорид, подогревание и перемешивание реакционной смеси продолжается еще 30 минут. Желтый маслянистый слой остывшей реакционной смеси отделяется от водного слоя, промывается водой, сушится над хлористым кальцием и перегоняется в вакууме из колбы с елочным дефлегматором.

Этим способом нами многократно был приготовлен сульфид как из

небольших (десятков г) так и из больших количеств (нескольких сот г). Так, например:

1. Из 20 г безводного сернистого натрия, растворенного в 60 мл воды, и 25 г дихлорида были получены:

I фракция, кипящая при $103-115^{\circ}/11$ мм—0,5 г,

II фракция, кипящая при $115^{\circ}/11$ мм—15 г,

III—остаток—густая масса темного цвета—небольшое количество. II фракция представляет из себя желтое масло со специфическим, неприятным, навязчивым запахом. Физические константы;

d_4^{20} 1,1661; n_D^{20} 1,5310, M по Рау 209,97; 213,14; MR_D 56,11.

$C_8H_{12}Cl_2SF_2$. Вычислено: M 211,15; MR_D 56,032.

Хотя исходные материалы, возможный ход реакции и определение молекулярного веса не оставляли сомнения в том, что полученное соединение является ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфидом, все же образец продукта был передан на определение содержания в нем хлора по Кариусу. Результаты анализа:

0,1103 г вещ. : 0,1492 г $AgCl$.

0,1156 г вещ. : 0,1577 г $AgCl$.

Найдено %: Cl 33,48; 33,77.

$C_8H_{12}Cl_2S$. Вычислено %: Cl 33,58.

Таким образом, все данные подтверждают, что вещество это ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, не описанный в литературе. Выход (15 г) составляет 85,3% теоретического количества. По предварительным данным испытаний сульфид эффективен против наносящего большой вред хлопковым полям клещика хлопчатника, а также против подгрызающей совки.

2. Этим же способом в реакцию были введены 295 г дихлорида и 285 г девятиводного сульфида натрия в 75 мл воды. Продукт реакции был перегнан по возможности осторожно—без перегрева. Были получены фракции:

I—кипящая при $96,5-97,5^{\circ}/2-3$ мм—желтое масло, 91 г, 53,59% общего выхода,

II—кипящая при $100-102^{\circ}/2-3$ мм—оранжево-розового цвета, 48,8 г, 28,74% общего выхода,

III—кипящая при $104-106^{\circ}/2-3$ мм— $140^{\circ}/2-3$ мм—вишневого цвета, 30,0 г, 17,72% общего выхода.

Более половины этой фракции перегналось при $104-106^{\circ}/2-3$ мм.

IV—остаток 13,8 г.

При попытке продолжать отгонку остаток разлагается.

II фракция была перегнана (из другой колбы) вторично. При этом были получены фракции:

1. Кипящая при $93,5-94,5^{\circ}/2-3$ мм—светло-желто-зеленого цвета, 35,3 г.

2. Кипящая при $96-97^{\circ}/2-3$ мм—10,45 г.

3. Остаток—прозрачное масло—2,1 г.

К этому остатку была прилита III фракция и смесь была перегнана заново. Были получены фракции:

А. Кипящая при $98-102^{\circ}/2-3$ мм—11,3 г,

Б. кипящая при $103-130^{\circ}/2-3$ мм—в начале темножелтого цвета, затем покрасневшая—19,0 г,

В. остаток—густой, темного цвета—1,2 г.

При повторной перегонке фракции Б получены:

а) кипящая при $98-102^{\circ}/2-3$ мм—светло-желто-зеленого цв. 4,5 г

б) " " " $103-112^{\circ}/2-3$ мм " " " " 3,9 г

в) " " " $113-132^{\circ}/2-3$ мм—желтого цвета 9,65 г

г) остаток—темного цвета 0,9 г

Таким образом, в просинтезированном ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфиде несомненно наличие стереоизомеров, из которых высококипящие при повторных перегонках переходят в низкокипящую форму.

Синтез аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида

К подогретому раствору 48 г девятиводного сернистого натрия в 30 мл воды была прилита смесь из 25 г 1,3-дихлорбутена-2 и 24,2 г аллил-бромиды. Реакционная смесь кипятилась 2 часа при постоянном перемешивании. По охлаждении смеси верхний слой был обработан как в предыдущем случае и перегнан в вакууме. Были получены, как и следовало ожидать, диаллилсульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид почти в равных количествах (по 20—25% от общего выхода).

Фракция аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида была перегнана вторично. Она кипела при $78-80^{\circ}/12$ мм.

Ее константы: d_4^{20} 1,061; n_D^{20} 1,5125; M_{RD} 46,407.

$C_7H_{11}ClSF_2$. Вычислено: M_{RD} 46,547

Содержание серы:

0,1054 вещ. : 0,1496 $BaSO_4$.

0,1045 вещ. : 0,1488 $BaSO_4$.

Найдено % : S 19,48; 19,54.

$C_7H_{11}ClS$. Вычислено % : S 19,69.

Исходные материалы, возможный ход реакции и данные по определению молекулярной рефракции и содержания серы подтверждают, что просинтезированный сульфид является аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфидом, не описанным в литературе.

Синтез диаллилсульфида—проведен также, как синтез предыдущих сульфидов. Реакционная смесь из 120 г сернистого натрия в 20 мл воды и 121 г бромистого аллила кипятилась 12 часов. После обычной обработки верхнего слоя перегонкой при 680 мм давления был получен диаллилсульфид с т. кип. $136-137^{\circ}$, с выходом 57% теоретического количества.

Синтез ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфида

1. Приготовление дисульфида натрия

Нужный для синтеза дисульфид натрия готовился нами из сернистого натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и элементарной серы путем их сплавления.

В круглодонной колбе с длинным горлом расплавлялось на электрической плитке 48 г (0,2 моля) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и при подогревании и встряхивании прибавлялось по частям 6,4 г серы, до полного ее растворения, что происходило за 10–15 минут. Масса приобретала темнооранжевый, бурый цвет и резкий, неприятный запах.

2. Приготовление ди-(хлорбутенил) дисульфида

К полученному горячему дисульфиду натрия, подогреваемому на электрической плитке, в течение 15 минут приливалось по частям, при непрерывном встряхивании, 50 г (0,4 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Происходила энергичная реакция с разогреванием смеси. После прибавления всего дихлорида встряхивание продолжалось еще 30 минут. В колбе появлялся обильный кристаллический осадок — NaCl . К охлажденной до комнатной температуры смеси приливалось немного воды до полного растворения NaCl , маслянистый слой отделялся от водного, сушился над CaCl_2 и перегонялся в вакууме из колбы Клайзена.

Получены фракции, кипящие:

I—до $50^\circ/15$ мм—непрореагировавший 1,3-дихлорбутен-2; очень мало;

II—при $123\text{--}148^\circ/15$ мм—буро-желтого цвета—19,6 г;

III—остаток.

При повторной перегонке II фракции были получены фракции, кипящие при:

1— $137\text{--}147^\circ/16$ мм—несколько капель;

2— $147^\circ/16$ мм, d_4^{20} 1,18575; n_D^{20} 1,5494; желтое масло с резким неприятным, навязчивым запахом; 9,3 г;

3— $147\text{--}157^\circ/16$ мм—несколько капель;

4— $158\text{--}162^\circ/15$ мм—8,5 г;

5—остаток—около 1 г.

После прекращения перегонки и вакуума в остатке протекала энергичная реакция, несомненно начавшаяся еще при перегонке, с выделением HCl и H_2S и постепенным затвердеванием массы, нами ближе не изученная.

Фракция „2“ составляет 52,25 %, фракция „4“ — 47,75 % общего выхода.

Фракция „4“ была перегнана снова. При этом были получены фракции, кипящие при:

а) $146\text{--}158,5^\circ/15$ мм—несколько капель;

б) $158,5\text{--}161^\circ/15$ мм—желтое масло с резким неприятным, навязчивым запахом;

в) остаток—около 1,5 г—подвергается такому же изменению (выделение газов, затвердевание), как и остаток „5“ предыдущей перегонки.

Для фракции (б) определены константы: d_4^{20} 1,2175; n_D^{20} 1,5656; MR_D 65,1237.

$C_8H_{12}Cl_2S_2F_2$. Вычислено: MR_D 64,164.

Таким образом, получающийся в случае этого дисульфида основной продукт при повторных и тщательных разгонках удалось разделить на две отдельные фракции: на кипящую при 147°/16 мм (52,25% общего выхода) и на кипящую при 158,5—161°/15 мм (около 45% общего выхода).

Для сравнения с этим методом получения мы попытались просинтезировать дисульфид также из 1,3-дихлорбутена-2 и $Na_2S_2O_3$ (иода—в качестве восстановителя—методом Н. Е. Westlake и G. Dishesty [14]. Однако получить дисульфид этим методом не удалось. Было выделено лишь кристаллическое вещество, нами ближе пока еще не изученное.

Ряд опытов показал, что сырой дисульфид до перегонки должен быть хорошо высушен и очищен от механических примесей; иначе при перегонке он энергично разлагается с выделением HCl и H_2S , превращаясь в смолоподобную массу со специфическим, не приятным запахом.

Тоже происходит и при более или менее длительном нагревании или плохом вакууме.

В одном случае продукт реакции не удалось перегнать из-за энергичной реакции, начавшейся в нем от нагревания, с выделением HCl и H_2S и продукт полностью превратился в твердую массу.

Чистый дисульфид перегоняется хорошо, без разложения.

Отщепление элементов хлористого водорода от ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида.

Сульфид обрабатывался спиртовым раствором едкого кали, взятого в разных опытах с излишком от 25 до 100%, кипячением в круглодонной колбе с обратным холодильником. При прибавлении сульфида к спиртовому раствору едкого кали смесь окрашивается в красный цвет и слегка разогревается.

Кипячение в разных опытах длилось от 7 до 16 часов. Вскоре после начала кипячения наблюдается постепенное выделение осадка—KCl. По окончании кипячения реакционная масса фильтровалась, промывалась водой для удаления спирта, щелочи и соли, сушилась над безводным сульфатом натрия и переговлялась в вакууме. Несмотря на изменения условий реакции (продолжительности нагревания и количества KOH), ни в одном из поставленных шести опытов нами не был получен достаточно чистый продукт полного отщепления HCl-дибутинилсульфид.

Окисление ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида

А. Азотной кислотой

Реакция проведена в колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, на водяной бане, при температуре 70—95°. К 4,2 г сульфида было прилито малыми порциями 75 мл 25%-ой азотной кислоты в течение 3 часов. Сульфид постепенно реагировал с азотной кислотой, что было заметно по уменьшению количества сульфида на дне колбы и по выделению окислов азота. После того, как весь сульфид вошел в реакцию, смесь была дополнительно нагрета 1—1½ часа. Она была совершенно прозрачная, бледно-зеленовато-желтого цвета.

После выпаривания смеси на водяной бане до малого объема выпали бесцветные кристаллы, плавившиеся после перекристаллизации из воды при 100—101°. Анализ на содержание серы — отрицательный. Температура плавления щавелевой кислоты 101°.

Б. Перманганатом калия

К 7,35 г сульфида в 25 мл ацетона небольшими порциями было прибавлено при непрерывном взбалтывании в течение 1-го часа 22 г перманганата калия в 100 мл ацетона.

Прибавление перманганата велось осторожно, с целью избежать разогревание массы. Иногда смесь охлаждалась водой. Она была оставлена на ночь. После отфильтрования реакционной массы и отгонки ацетона из фильтрата остаток закристаллизовался в колбе. Очищенные водой и высушенные кристаллы в виде бесцветных пластинок плавилась при 79—80°. Результаты анализа:

0,1000 г вещ. : 0,0956 г BaSO₄.

0,1020 г вещ. : 0,0982 г BaSO₄.

Найдено % : S 13,12; 13,22.

C₈H₁₂O₂Cl₂S. Вычислено % : S 13,17.

0,1050 г вещ. : 0,1254 г AgCl.

Найдено % : Cl 29,55.

Вычислено % : Cl 29,22.

Окисление аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида

4,5 г аллил-хлорбутенилсульфида были окислены 75 мл 25%-ой азотной кислоты в тех же условиях. Были получены бесцветные кристаллы, плавящиеся после перекристаллизации из воды при 100—101,5°.

Действие никеля по Рэнею на ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид

А. К 6,5 г сульфида в круглодонной колбе с обратным холодильником было прибавлено 25 г никеля по Рэнею в 250 мл абсолютного спирта. Смесь сразу же разогрелась и спирт закипел. Смесь была прокипячена подогреванием на водяной бане в течение 9 часов

и после отфильтрования была перегнана из колбы с елочным дефлегматором. Фракция, перегнавшаяся до 75° , была собрана отдельно. К ней была прибавлена вода. Смесь разделилась на два слоя. Верхний слой имел специфический, напоминающий хлоропрен, запах. Ввиду небольшого количества не был очищен и высушен; n_D^{20} 1,3413.

Для 2-хлорбутена-2, по данным А. А. Петрова и А. Ф. Сапожниковой [15], температура кипения $64-68^{\circ}$; d_4^{15} 0,9220; n_D^{15} 1,4232.

Б. Аналогичный опыт, проведенный в водной среде, результата не дал.

В ы в о д ы

1. На базе отхода промышленности 1,3-дихлорбутена-2 и сульфида и дисульфида натрия просинтезированы и впервые описаны ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил)-дисульфид.

Выходы составляют соответственно.

2. Установлено, что ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид образуются в виде стереоизомеров. Высококипящие изомеры, как и в случае изомерных хлоркротиловых эфиров фенола, гваякола и бензилового и октилового спиртов, при слабом нагревании (повторные перегонки) постепенно переходят в низкокипящую форму. При нагревании ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида и дисульфида в течение непродолжительного времени происходит разложение этих соединений с выделением HCl и H_2S и осмолением продукта.

3. В противоположность ди-(3-хлорбутен-2-ил)-овому эфиру, ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид при обработке спиртовым раствором KOH отщепляет элементы хлористого водорода с большим трудом, причем выделить чистый дибутинилсульфид пока не удалось.

4. Окислением ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида и аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида 25%-ой азотной кислотой получается щавелевая кислота. Окислением ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида перманганатом калия в среде ацетона получается сульфоксид.

5. Металлический никель по Ренею отщепляет атом серы из молекулы ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида, с образованием 2-хлорбутена-2.

6. Ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид при предварительных испытаниях показали выраженные акарицидные свойства против подгрызающей совки и паутинного клещика хлопчатника (*Tetranychus urticae*) и его личинок, вызывая их гибель на 50—100%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян и М. И. Аракелян—Научно-исслед. работы хим. ин-тов и лаб. АН СССР за 1941—43 гг., 310, 1945.
2. Ам. пат. 2,043,941—Ind. Eng. Chem., **33**, 115, 1941.
3. A. Morel, A. Rochaix, L. Perrot и Santaville—Compt. rend. Soc. Biol.: **124**, 188, 1937; C. A. 1937, 50097.
4. Pub. Am. Assoc. Advancement Sci., № 20, 206, 1943; C. A. 1944, 18337.
5. J. Econ. Entomol., **39**, 589, 1946; C. A., 1947, 25276d.
6. Ам. пат. 2,446,072, 1948; C. A., 1948, 7786b.
7. В. Д. Азатян и В. Н. Жамгозьян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), II, № 3, 183, 1949.
8. L. F. Hatch и S. G. Ballin—J. Am. Chem. Soc., **71**, 1039, 1949.
9. Wistlicenus—Lieb. Ann., **250**, 236; **313**, 216, 242.
10. Lepingl—Bull. Soc. Chim. (4), **39**, 746.
11. Г. М. Мкрян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), I, № 3, 259, 1948.
12. Zaitsev—Lieb. Ann., **144**, 153, 1867.
13. Bougaull и сопр.—Compt. rend., **208**, 657, 1939; Bull. Soc. Chim., **6**, 34, 1939. Mazingo—J. Am. Chem. Soc., **65**, 1013, 1943.
14. H. E. Westlake и G. Dushesty—J. Am. Chem. Soc., **64**, 143, 1942.
15. А. А. Петров и А. Ф. Сапожникова—Ж О Х, т. VII, в. 2, 476, 1937.

Պ. Գ. Ազատյան, Հ. Ս. Գյուլի-Քելիսյան եւ Գ. Գ. Մուսեղյան

ԾՆՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 1,3-ԴԻՔԼՈՐ -2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄՈՎ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ծծումբի միացությունները ֆիզիոլոգիական և արտադրական-գործնական կարևոր դեր են խաղում: Սակայն ծծումբի հնարավոր բազմաթիվ տիպերով միացություններից միայն քչերին կարելի է հանդիպել բուսական և կենդանական օրգանիզմների մեջ: Համեմատաբար սակավաթիվ են նաև արհեստականորեն ստացվածները:

Վերջին տարիների ընթացքում հայրենական և արտասահմանյան գրականության մեջ հաճախ են հանդես գալիս ծծումբ պարունակող միացությունների, այդ թվում նաև սուլֆիդների և դիսուլֆիդների, սինթեզին և հատկություններին նվիրված աշխատություններ, որոնց նպատակն է պարզել այդ միացությունների պիտանիությունը գյուղատնտեսության մասնատուների և անասնաբույծների մեղրաբույծների դեմ պայքարի գործում, ինչպես նաև այլ նպատակներով:

Համանական համարելով, որ արտադրության թափփուկ 1,3-դիքլոր-2-բուտենից կարելի է ստանալ ծծումբ պարունակող այնպիսի միացություններ, որոնք շնորհիվ մոլեկուլի մեջ ծծումբի և քլորի ատոմների առկայության կարող են պիտանի լինել գյուղատնտեսության ֆաստատուների դեմ պայքարելու նպատակով և հաշվի առնելով գրականության մեջ հիշատակված որոշ սուլֆիդների հնարավոր պիտանիությունն այդ ուղղությամբ, մենք սինթեզել, ուսումնասիրել և բնութագրել ենք գրականության մեջ հնկարագրված դի-(3-քլոր-2-բուտենիլ), ալլիլ-(3-քլոր-2-բուտենիլ) սուլֆիդները և դի-(3-քլոր-2-բուտենիլ)դիսուլֆիդը:

Դի-(3-քլոր-2-բուտենիլ) սուլֆիդը և դի-(3-քլոր-2-բուտենիլ)դիսուլֆիդն ստացված են տարածական իզոմերների ձևով: Պարզված է, որ բարձր եռացող իզոմերները տաքացվելիս փոխարկվում են ցածր եռացող ձևերին:

Աւսումնասիրված են երկու սուլֆիդների օդաազոծումը և մեկի քիմիական մի շարք հատկությունները:

Հայկական ՍՍՌ Դիտուլթյունների Ակադեմիայի Զիտոսպոնդիայի և Կենդանաբանության ինստիտուտում 1949—1950 թթ. կատարվել է մեր սինթեզած երեք միացությունների նախնական ուսումնասիրությունը բամբակենու որոշ վնասատուների դեմ պայքարելու նպատակով պիտանությունից: Ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ փորձարկված նյութերը բամբակի դաշտերին զգալի վնաս հասցնող բամբակենու ստայնատիգին (*Tetranychus urticae*) թե հասուն և թե թրթուր վիճակում լորու և բամբակենու վրա ոչնչանում է 50—100 տոկոսով:

Սուլֆիդներից մեկի նախնական փորձարկությունը կրճող սովիայի դեմ նույնպես որոշ հույս է ներշնչում այդ սուլֆիդի, որպես պայքարի միջոցի, պիտանությունից մասին:

Փորձարկման նախնական այս արդյունքները հույս են ներշնչում, որ սինթեզված, ինչպես և նոր սինթեզվելիք նման միացությունները կարող են պիտանի դուրս գալ դյուդաանտեսական որոշ վնասատուների դեմ պայքարելու դործում: Առաի անհրաժեշտ է շարունակել աշխատանքն այդ միացությունները սինթեզելու և փորձարկելու ուղղությամբ: