

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян

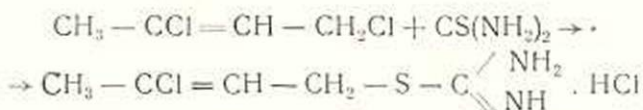
Синтез и превращения S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевины

Реакция тиомочевины с галоидосоединениями и спиртами приводит, как известно, к S-производным изотиомочевины [1]. Последние являются удобными исходными продуктами для получения тиолов [2], сульфохлоридов [3] и других сернистых соединений. Для этой реакции особый интерес представляют галоидосоединения с аллильной группой, ввиду их способности подвергаться многообразным химическим превращениям.

В настоящей работе проведена реакция одного из этих соединений—1,3-дихлорбутена-2 с тиомочевинной и изучены некоторые превращения полученного S-производного изотиомочевины.

1,3-дихлорбутен-2 уже применялся А. Л. Клебаским и его сотрудниками для получения других сернистых соединений—соответствующего ксантогената [4] и аналога тиокола [5], а также В. Д. Азатяном и его сотрудниками—для получения сульфидов и дисульфидов [6].

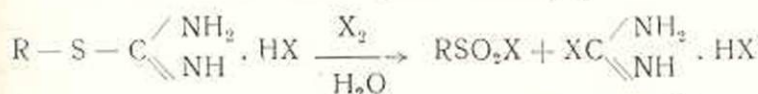
Реакция 1,3-дихлорбутена-2 с тиомочевинной протекает с хорошим выходом, по общей схеме:



Полученный кристаллический продукт реагирует, как это характерно для соединений этого типа [7], с солями органических кислот, обменивая молекулу галоидоводорода на молекулу органической кислоты.

Этим способом нами получена уксуснокислая соль.

Соли S-производных изотиомочевины, как уже было упомянуто выше, служат исходными продуктами для синтеза сульфохлоридов и бромидов. Эти соединения могут быть получены непосредственно, галоидированием упомянутых солей [3].

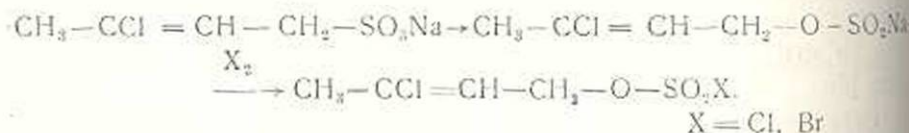


Этим способом нами получен γ-хлоркротилсульфохлорид в виде масла, легко разлагающегося при перегонке. Так как имеются

указания на то, что при хлорировании S-производных изотиомовины может образоваться, с избытком хлора, взрывчатый треххлористый азот [8]. хлорирование нами велось с несколько недостаточным количеством хлора и при охлаждении льдом. Омылением сырого хлорангидрида щелочью получен γ -хлоркротилсульфонат натрия в виде бесцветных кристаллов, хорошо растворимых в воде, хлора в спирте.

В то время как алифатические сульфонаты стойки к действию галоидов и реагируют с ними только в жестких условиях, образующие галоидозамещенные сульфонаты [9], водные растворы γ -хлоркротилсульфоната натрия реагируют с хлором и бромом уже на холоду, образуя галоидоангидриды γ -хлоркротилового эфира серной кислоты в виде кристаллических осадков. Образование этих соединений можно объяснить предварительной изомеризацией γ -хлоркротилсульфоната натрия в натриевую соль γ -хлоркротилового эфира сернистой кислоты.

На многочисленных примерах А. Е. Арбузов показал возможность подобных превращений [10]. С другой стороны, известно, что соли эфиров сернистой кислоты при действии галоидов превращаются в галоидоангидриды эфиров серной кислоты. Таким образом, в нашем случае образование галоидоангидридов эфиров серной кислоты можно представить следующей схемой:



Строение полученных соединений подтверждено омылением в натриевую соль γ -хлоркротилового эфира серной кислоты, а также получением N-фенилсульфаниловой кислоты с помощью известной реакции хлорангидридов эфиров серной кислоты с анилином [11].

Причиной указанной своеобразной реакции γ -хлоркротилсульфоната натрия с галоидами в водной среде является, по всей вероятности, наличие аллильной группы. Подтверждением этого может служить тот факт, что бутилсульфонат натрия, полученный при взаимодействии бромистого бутила с сернистокислым натрием, совершенно не реагирует с бромом и хлором, что и согласуется вышеупомянутыми литературными данными о пассивности алифатических сульфонатов в отношении к галоидам.

Экспериментальная часть

1. *Хлористоводородная соль S-(γ -хлоркротил)-изотиомовины.* Смесь 152 г тиомочевины (2 моля), 300 г 1,3-дихлорбутана (20% избыток) и 400 мл этилового спирта кипятилась на водяной бане с обратным холодильником в течение 12 часов. После су-

ного стояния спирт и избыток дихлорбутена удалялись на водяной бане при небольшом разрежении (водоструйный насос). Смесь, еще теплая, сливалась в кристаллизатор. После охлаждения была получена сплошная масса кристаллов, пропитанных тяжелой жидкостью коричневого цвета. Кристаллы отсасывались, промывались несколько раз бензолом и сушились на воздухе. Вес кристаллов 295 г, т. пл. 134—136°. Выход 73,4% теории (считая на тиомочевину).

0,1026 г вещ., 0,1470 г AgCl; % Cl 35,09
 0,1072 г вещ.; 0,0785 г AgCl; % Cl- 18,21
 0,1049 г вещ.; 0,1214 г BaSO₄; % S 15,98
 0,1382 г вещ.: V 19 мл; P 676; t 18°; % N 14,2
 C₅H₁₀SCl₂N₂, вычислено % Cl 35,32; % Cl- 17,66;
 % S 15,42; % N 13,91.

2. Уксуснокислая соль S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевин. К раствору 4 г солянокислой соли S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевин в 30 мл воды прибавлялось 20 мл 15% водного раствора ацетата натрия. После непродолжительного нагревания на водяной бане реакционная смесь оставлялась на сутки. Выпавшие бесцветные кристаллы отсасывались, промывались небольшим количеством воды и сушились на воздухе. Вес кристаллов 3,5 г, т. пл. 129—130°.

0,1028 г вещ.; 0,0678 г AgCl; % Cl 16,32
 0,1027 г вещ.; 0,1072 г BaSO₄; % S 14,33
 C₅H₁₀O₂ClSN₂, вычислено % Cl 15,8; % S 14,25.

3. γ-хлоркротилсульфонат натрия. Через охлажденный ледяной водой раствор 100 г солянокислой соли S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевин в 1 л воды, при частом перемешивании, пропускался умеренный ток хлора, пока не замечалось значительного желтого окрашивания над реакционной смесью. Образовавшееся тяжелое масло промывалось водой и сушилось над хлористым кальцием. Вес сырого продукта—62,5 г. При перегонке в вакууме частично разлагается.

Смесь 57 г хлорангидрида γ-хлоркротилсульфоновой кислоты с 240 г 10% водного раствора едкого натра нагревалась при постоянном перемешивании на водяной бане в течение 8 часов. При этом замечалось значительное осмоление. Содержимое колбы отфильтровывалось: фильтрат выпаривался на водяной бане досуха. Смолистый осадок перекристаллизовывался из воды, затем из этилового спирта и сушился на воздухе. Вес кристаллов 42 г. При нагревании вещество разлагается не плавясь.

0,1021 г вещ., 0,0778 г AgCl, % Cl 18,58
 0,1032 г вещ., 0,1270 г BaSO₄; % S 16,89
 C₄H₆O₂SClNa вычислено % Cl 18,95; % S 16,62.

4. *Хлорангидрид γ -хлоркротилового эфира серной кислоты.* Через раствор 10 г γ -хлоркротилсульфоната натрия в 200 мл воды пропусклся ток хлора до устойчивого желтого окрашивания раствора. Образовавшийся мелкокристаллический бесцветный осадок отфильтровывался, промывался водой и сушился на воздухе. Вес—4,5 г.

После перекристаллизации из спирта—игольчатые кристаллы с т. пл. 109—110°.

0,1114 г вещ.: 0,1557 г AgCl; % Cl 34,59
 0,1014 г вещ.: 0,1418 г AgCl; % Cl 34,50
 0,1020 г вещ.: 0,1158 г BaSO₄; % S 15,58
 0,1054 г вещ.: 0,1204 г BaSO₄; % S 15,61
 C₄H₆Cl₂O₃S вычислено % Cl 34,63; % S 15,61

5. *Бромангидрид γ -хлоркротилового эфира серной кислоты.* К раствору 10 г γ -хлоркротилсульфоната натрия при постоянном перемешивании прибавлялся по каплям бром, до постоянного розового окрашивания. Для этого требовалось 8,5 г брома (т. е. 1 моль брома на 1 моль сульфоната). Выпавшие бесцветные кристаллы отсасывались, промывались водой и сушились на воздухе. Вес—8,5 г. После перекристаллизации из спирта—т. пл. 135—136°.

0,0973 г вещ.: 0,1298 г AgCl + AgBr; % Br 32,27
 0,1017 г вещ.: 0,1331 г AgCl + AgBr; % Br 31,76
 0,1092 г вещ.: 0,1028 г BaSO₄; % S 12,92
 0,1034 г вещ.: 0,0975 г BaSO₄; % S 12,94
 C₄H₆ClBrO₃S вычислено % Br 32,06; % S 12,83

6. *Доказательство строения полученных галоидоангидридов.* Наличие одного подвижного галоида в этих соединениях подтверждено на примере бромпроизводного, омылением 0,1 N раствором едкого натра.

0,1006 г вещ.: 8,2 мл 0,1 N NaOH (T=0,00444).
 Найдено 0,03641 г NaOH; вычислено 0,03565 г NaOH.

Наличие группы—OSO₂X в полученных соединениях подтверждено реакцией с анилином: к спиртовому раствору 2 г хлорпроизводного прибавлено ~2 г анилина. После непродолжительного нагревания на водяной бане реакционная смесь оставлялась несколько суток. Образовавшиеся блестящие желтоватые кристаллы отсасывались, промывались небольшим количеством спирта и сушились на воздухе. Вес ~1 г. Полученное вещество не плавится при нагревании до 270—280°, хорошо растворяется в воде, причем водный раствор имеет кислую реакцию. Проба с водным раствором азотнокислого серебра показывает отсутствие иона галоида. Эти признаки хорошо совпадают со свойствами N-фенилсульфаниловой кислоты [12]. Это подтверждается также и данными определения серы:

0,1798 г вещ.; 0,1666 г BaSO₄; % S 12,72

0,1050 г вещ.; 0,0936 г BaSO₄; % S 12,24

C₁₂H₁₁O₄SN вычислено % S 12,45.

Этот же продукт получен аналогичной реакцией бромангидрида γ-хлоркротилового эфира серной кислоты с анилином.

0,0243 г вещ.; 0,0220 г BaSO₄; % S 12,43

В ы в о д ы

1. Взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с тиомочевинной получена хлористоводородная соль S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевинны. Последняя при помощи ацетата натрия переведена в уксуснокислую соль.

2. Путем хлорирования водного раствора хлористоводородной соли S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевинны получен хлорангидрид γ-хлоркротилсульфоновой кислоты. Омылением последней получен γ-хлоркротилсульфонат натрия.

3. Показано, что в отличие от обычного поведения алифатических сульфонов, сульфогруппа в γ-хлоркротилсульфонате натрия гладко реагирует с хлором и бромом, образуя хлор и бром-ангидриды γ-хлоркротилового эфира серной кислоты, что можно объяснить предварительной изомеризацией сульфоната в натриевую соль γ-хлоркротилсвого эфира серной кислоты.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 2 III 1953

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Claus A. 179, 145 (1875); Lecher A. 438; 169 (1924); 445, 35, 77 (1925); Stevens J. chem. Soc. 81, 79 (1912); B. Ziegler и J. M. Sprague Org. chem., 16, 621 (1951).
2. Renshaw R. R. и Scarle D. E. J. Am. chem. Soc., 59, 2056 (1937).
3. Johnson T. B. и Sprague, J. M. J. Am. chem. Soc. 58, 1348 (1936); 59, 1837 (1937), Ziegler C. и Sprague J. M. Org. chem., 16, 621 (1951).
4. Калбачский А. Л. и Чевыкалова, К. К. Синтетический каучук 6, 16 (1935)
5. Калбачский А. Л., Долгопольский Н. и Шаер. М. ЖПХ 9, 1079 (1936).
6. Азатян А. Д., Гюли-Кевхян Р. С. и Мушегян. Н. Г. Изв. АН Арм. ССР 3, 715, (1950).
7. Dunleavy J. J. J. Am. chem. Soc., 58, 1004 (1936); Bonner W. A. J. Am. chem. Soc. 70, 3508 (1948);
8. Folkers K. и др. J. Am. chem. Soc. 63, 3530 (1941).
9. Spring и Winssinger. Ber., 15, 445 (1882); 16, 326 (1883).
10. Арбузов А. Е. ЖРФХО 41, 429, 447 (1909). Арбузов А. Е. и Пишимуки П. С. ЖРФХО 41, 451 (1909).
11. Willcox, Am. chem. J. 32, 468 (1904) [Beil. I. 327].
12. Bühner, A. 333, 283 (1904).

Հ. Տ. Եսայան, Ռ. Մ. Սարգսյան

Տ (Կ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼ)-ԻԶՈՏԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Տ-տեղակայված իզոտիոմիզանյութի ածանցյալները հարմար կա-
նյութեր են բազմապիսի օրգանական ծծմբային միացությունների ստաց-
ման համար:

Այս աշխատության մեջ նկարագրված է Տ (Կ-քլորկրոտիլ)-իզոտիոմի-
զանյութի քլորջրածնական աղի ստացումը՝ 2,3-դիքլորբուտեն-2-ի և
տիոմիզանյութի փոխադարձ ներգործության միջոցով: Ուսումնասիրված
են նաև այդ միացության մի շարք փոխարկությունները:

Քլորջրածնական աղի վրա նաաբխումի ապետատ ազդելով, ստացված
է համապատասխան քաղախաթթվական աղը:

Տ-(Կ-քլորկրոտիլ)-իզոտիոմիզանյութի քլորջրածնական աղի ջրային
լուծույթը քլորելու միջոցով ստացվում է Կ-քլորկրոտիլսուլֆոքլորիդ: Վեր-
ջինիս ստացնացումով (կծու նատրիումի ներկայությամբ) ստացված է
Կ-քլորկրոտիլ սուլֆոթթվի նատրիումական աղը:

Ցույց է տրված, որ, ի տարբերություն ալիֆատիկ շարքի սուլֆո-
նատների բնոհանուր հատկությունների, Կ-քլորկրոտիլ սուլֆոթթվի նա-
րիումական աղը ջրային լուծույթում հեշտությամբ ռեակցիայի մեջ է
մանում քլորի և բրոմի հետ, ապով ծծմբական թթվի Կ-քլորկրոտիլային
էսթերի քլոր և բրոմանիզոմիզները: Կ-քլորկրոտիլսուլֆոնատի յուրա-
տուկ ռեակցիան հալոդենների հետ կարելի է բացատրել այդ միացության
մեջ ալիլային խմբակցության առկայությամբ: