

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Есаян, Р. М. Оганесян

Сернокислотный гидролиз  $\gamma$ -хлоркротилсульфоновой кислоты и ее хлорангидрида

Вопрос сернокислотного гидролиза соединений с  $\gamma$ -хлоркротильной группой был предметом широких исследований. Обычно эта реакция приводит к карбонильным соединениям [1] или продуктам их циклизации [2].

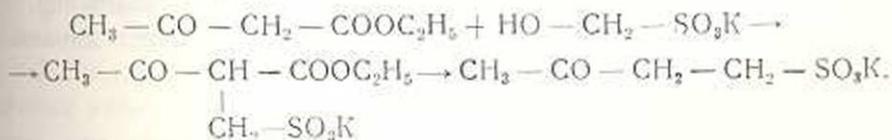
В настоящей работе сообщаются результаты изучения реакции сернокислотного гидролиза  $\gamma$ -хлоркротилсульфонокислоты (в виде натриевой соли) и ее хлорангидрида. Эти соединения были ранее получены одним из авторов совместно с Р. С. Саркисян, исходя из хлористоводородной соли S-( $\gamma$ -хлоркротил)-изотiomочевинны [3].

Сернокислотный гидролиз  $\gamma$ -хлоркротилсульфоната натрия протекает нормально с образованием соответствующей кетосульфонокислоты:



При нейтрализации реакционной смеси поташем, содой и гидроксидом бария получены соответственно калиевая, натриевая и бариевая соли.

Калиевая соль метилэтилкетон- $\beta$ -сульфонокислоты была впервые получена Рашигом и Прадем путем кетонного расщепления продукта конденсации ацетоуксусного эфира с ронголитом [4]:



Точка плавления кетосульфоната ими не указывается. Наличие кетогруппы в наших соединениях доказано реакцией с гидроксил-аммонием.

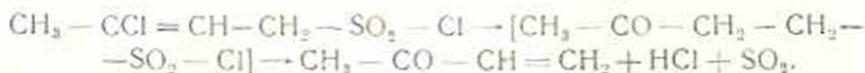
Неизменность сульфогруппы при реакции сернокислотного гидролиза подтверждается стойкостью полученного продукта по отношению к кислотам. Известно, что изомерные сульфонокислотам соли моноэфиров сернистой кислоты, подобно средним солям, при действии кислот разлагаются с выделением двуокиси серы.

В то время как  $\gamma$ -хлоркротилсульфонокислота дает характерные

для сульфокислот нормальные соли с S-производными изотномочевины (бензил- и  $\gamma$ -хлоркротил-), аналогичных солей метилэтилкетон- $\beta$ -сульфокислоты нам получить не удалось. В литературе имеются указания на то, что некоторые альдегидо- и кетосульфокислоты не образуют этих солей, между тем, как аналогичные соединения без карбонильной группы реагируют нормально [5]. Метилэтилкетон- $\beta$ -сульфокислота не образует соли и с *p*-толуидином.

Кетосульфокислоты получают обычно присоединением бисульфита к ненасыщенным кетонам [6] взаимодействием галоидокетонов с сульфитом натрия или калия [7], а в последнее время — и реакцией кетонов с диоксан-серным ангидридом [8]. Сернокислотный гидролиз сульфосоединений с хлорвинильной группой может явиться новым удобным способом получения этих интересных и относительно малоизученных веществ.

При сернокислотном гидролизе  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлаорида, в отличие от  $\gamma$ -хлоркротилсульфокислоты, не образуется кетосульфосоединения. В этом случае среди продуктов реакции, кроме хлористоводорода, обнаружены метилвинилкетон и двуокись серы. Ввиду стойкости метилэтилкетон- $\beta$ -сульфокислоты по отношению к серной кислоте, нужно полагать, что образующийся вначале кетосульфохлорид, не подвергаясь гидролизу (в сульфокислоту), расщепляется на метилвинилкетон, хлористый водород и двуокись серы:



Как известно, аналогичное расщепление имеет место при сернокислотном гидролизе 1,3-дихлорбутена-2 и  $\gamma$ -хлоркротилового спирта [9].



Относительно алифатических кетосульфогалоидов в литературе повидимому не имеется указаний. Имеются данные о некоторых малоустойчивых галоидоангидридах камфорсульфокислот. Так, например, *d*, *l*-камфор-*p*-сульфохлаорид при нагревании до 190° отщепляет двуокись серы с образованием галоидопроизводного камфоры [10].

### Экспериментальная часть

*Сернокислотный гидролиз  $\gamma$ -хлоркротилсульфоната натрия.* К 5 г тонко измельченного  $\gamma$ -хлоркротилсульфоната натрия прибавлено 10 мл концентрированной серной кислоты. При этом замечалось бурное выделение хлористого водорода. Реакционная смесь была оставлена при комнатной температуре в течение трех суток. На дне колбы образовался кристаллический осадок, оказавшийся сернокислым натрием. Реакционная смесь разбавлялась водой, нейтрализовалась поташем и отфильтровывалась. Фильтрат выпаривался на водяной бане

досуха. Остаток несколько раз извлекался абсолютным спиртом при нагревании на водяной бане. Спиртовые экстракты отфильтровывались на горячем фильтре и выпаривались при комнатной температуре. Вес остатка (калиевая соль метилэтилкетон- $\beta$ -сульфоукислоты)—4,3 г, выход—87,2% теорин.

0,1102 г вещ.: 0,1302 г  $\text{BaSO}_4$  % S 16,22;  
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{SK}$  вычислено % S 16,84.

Вещество не имеет четкой точки плавления (в пределах 175—200°).

Аналогичным образом, путем нейтрализации содой получена натриевая соль. Выход 61,4% т. пл. 230°;

0,5184 г вещ.: 0,6772 г  $\text{BaSO}_4$  % S 17,94;  
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{SNa}$  вычислено % S 18,39.

Для получения бариевой соли к 5 г  $\gamma$ -хлоркротилсульфоната натрия прибавлялось 10 мл концентрированной серной кислоты; дальнейшая реакция велась в условиях, указанных выше. Осадок сернокислого натрия отделялся фильтрованием через стеклянный фильтр. Нейтрализация проводилась гидроокисью бария. После фильтрования через фильтрат пропускался углекислый газ (для связывания избытка гидроокиси бария). Раствор снова отфильтровывался и выпаривался на водяной бане досуха. Вес остатка (бариевая соль метилэтилкетон- $\beta$ -сульфоукислоты)—4 г; выход—70,2% т. пл. 236—237°;

0,4778 г вещ.: 0,5002 г  $\text{BaSO}_4$  % S 14,37;  
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ba}$  вычислено % S 14,57.

Полученные соли не дают осадка при взаимодействии с семикарбазидом в обычных условиях получения семикарбазонов. Судя по выделению хлористого водорода, они реагируют с солянокислым гидроксиламинном. Так, для калиевой соли:

0,100 г вещ.: 4,2 мл 0,1N NaOH; израсходовано 0,0168 г NaOH  
 вычислено 0,0210 г.

Это расхождение можно объяснить тем, что реакция кетосульфокислоты с гидроксилламинном практически не идет до конца.

2. *Получение солей  $\gamma$ -хлоркротилсульфоукислоты с S-производными изотномочевины и сп-толуидином.* Из смеси охлажденных льдом растворов 1 г  $\gamma$ -хлоркротилсульфоната натрия и 1 г хлористоводородной соли S-бензиллизотномочевины в нескольких мл воды получен осадок, который отфильтровывался, сушился на воздухе и перекристаллизовывался из 50% спирта. Получено 1,5 г соли  $\gamma$ -хлоркротилсульфоукислоты с S-бензиллизотномочевиной.

0,1008 г вещ.: 0,0430 г  $\text{AgCl}$  % Cl 10,56;  
 0,3026 г вещ.: 0,4220 г  $\text{BaSO}_4$  % S 19,15;  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$  вычислено % Cl 10,55; % S 19,00.

Аналогично с теми же количествами исходных веществ получено 1,7 г соли  $\gamma$ -хлоркротилсульфокислоты с S-( $\gamma$ -хлоркротил) изотриомочевинной с т. пл. 80—85°.

0,1698 г вещ.: 0,1448 г AgCl %Cl 21,13;  
 0,5092 г вещ.: 0,7004 г BaSO<sub>4</sub> %S 18,91;  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> вычислено %Cl 21,16; %S 19,10.

В тех же условиях соли метилэтилкетон- $\beta$ -сульфокислоты не дали осадка с обоими реактивами.

К теплomu раствору 2 г  $\gamma$ -хлоркротилсульфоната натрия в нескольких мл воды прибавлялось 1 г п-толуидина и несколько мл концентрированной соляной кислоты. После охлаждения льдом выпадали кристаллы, которые отфильтровывались, сушились на воздухе и перекристаллизовывались из 50-процентного спирта. Получено 2,3 г соли  $\gamma$ -хлоркротилсульфокислоты с п-толуидином

0,1440 г вещ. 0,0752 г AgCl; 0,1252 г BaSO<sub>4</sub>  
 % Cl 12,93 %S 11,93;  
 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>SClN вычислено %Cl 12,79; %S 11,53.

В случае солей метилэтилкетон- $\beta$ -сульфокислоты, полученные осадки оказались хлористоводородной солью п-толуидина.

3. *Сернокислотный гидролиз  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлорида.* К 10 г  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлорида прибавлялось 20 мл концентрированной серной кислоты. При этом замечалось бурное выделение газов. Водный раствор газов содержал хлористый водород и двуокись серы (последняя обнаружена по запаху и по обесцвечиванию раствора иода). Реакционная смесь оставлялась на двое суток, после чего разбавлялась водой и подвергалась перегонке при небольшом разрежении.

Первый погон в количестве ~ 10 мл имел острый, характерный запах метилвинилкетона. Из него получен семикарбазон в количестве ~ 1 г с т. пл. 141,5—142° (т. пл. семикарбазона метилвинилкетона 140—141°). Смешанная проба с семикарбазоном метилвинилкетона не дала депрессии.

В случае применения 60 и 80% серной кислоты, реакция сернокислотного гидролиза протекает очень медленно, для завершения реакции требуется нагревание, что приводит к значительному осмождению. Судя по выделению двуокиси серы, нужно полагать, что и в этом случае образуется метилвинилкетон. В случае применения 40% серной кислоты, реакция сернокислотного гидролиза практически не идет.

## Выводы

1. Путем сернокислотного гидролиза  $\gamma$ -хлоркротилсульфоната натрия получены калиевая, натриевая и бариевая соли метилэтилкетон- $\beta$ -сульфокислоты.
2. Показано, что метилэтилкетон- $\beta$ -сульфокислота, подобно дру-

тим кетосульфокислотам, не дает солей с S-бензил- и S-( $\gamma$ -хлоркротил)-изотиомочевинной, а также с п-толуидином  $\gamma$ -хлоркротилсульфокислота дает эти производные.

3. Установлено, что  $\gamma$ -хлоркротилсульфохлорид в условиях сернокислотного гидролиза расщепляется на метилвинилкетон, двуокись серы и хлористый водород.

Химический институт  
АН Армянской ССР

Поступило 23 VII 1953

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Татевосян Г. Т.* и сотрудники. Изв. АН Армянской ССР, № 5—6, 37 (1944); *Бабаян А. Т.* и сотрудники. ДАН Армянской ССР, VI, № 5, 143 (1947); IX, № 3, 105 (1948); *Wichterle O.* Chem. Listy 37, 180 (1943); CA 39, 1841 (1945) и другие.
2. *Татевосян Г. Т.* и сотрудники. ДАН Армянской ССР, II, № 1, 9 (1945); III, № 5, 135 (1945); ЖОХ, 21, 1238 (1951); *Wichterle O.* и сотрудники. Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 12, 101 (1947) и другие.
3. *Есаиан Г. Т., Саркисян Р. С.* Изв. АН Армянской ССР, VI, № 5—6 (1953).
4. *Rushing F.* и *Prahl W. A.*, 448, 265 (1926).
5. *Теремьев А. П.* и сотрудники. ЖОХ, 20, 185 (1950)
6. *Hoffmann. A.* 201, 81 (1880); *Knorvenagel. Ber.* 37, 4047 (1904).
7. *Parkes* и *Tinsley J.* Chem. Soc. 1861, (1934); *Suter. J.* Am. Chem. Soc. 60, 538 (1938).
8. *Теремьев А. П.* и сотрудники. ЖОХ, 19, 2118 (1949); 20, 185 (1950); 21, 1295; ДАН СССР, 75, 235 (1950).
9. *Чурбаков А. Н.* ЖОХ, 10, 978 (1940); см. обзорную статью *Исагульянца В. И.* Изв. АН Армянской ССР, № 5—6, 3 (1944).
10. *Kipping* и *Pope. J.* Chem. Soc. 67, 371 (1895).

Հ. Ց. Եսայան, Ռ. Մ. Հովհաննիսյան

### ԳՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՍՈՒԼՖՈՑԻԼՆԵՎ ՆՐԱ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԾՄՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Քլորկրոտիլային խումբ պարունակող միացությունների ծծմբաթթվափական հիդրոլիզի հետևանքով ստիտարար ստացվում են համապատասխան կարբոնիլային միացություններ կամ նրանց ցիկլիզացման պրոպուկաները:

Հնդվածում ցույց է արված, որ  $\gamma$ -քլորկրոտիլսուլֆոթիումն՝ ծծմբաթթվափական հիդրոլիզի ժամանակ, ապիս է համապատասխան կարբոնիլային միացությունը՝ մեթիլէթիլ- $\beta$ -սուլֆոթիու: Ռեակցիայի պրոպուկանի չեզոքացումը կատարելով պտաաշով, ստացվող և բարիումի հիդրօքսիդով, ստացված են այդ թթվի համապատասխան աղեր:

Իզոթիոմիզանյութի Տ-ածանցյալների հետ մեթիլէթիլ-β-սուլֆոթիթ-թուն աղեր չի առաջացնում, որ բնորոշ է մի շարք կետոսուլֆոթիթունների համար: Մեթիլէթիլ-β-սուլֆոթիթուն չի ապրիտ համապատասխան աղ նաև պ-տուրիդինի հետ: Կ-քլորկրոտիլսուլֆոթիթուն ապրիտ է նորմալ աղեր ինչպես իզոթիոմիզանյութի Տ-ածանցյալների, այնպես էլ պ-տուրիդինի հետ:

Ի տարբերութուն Կ-քլորկրոտիլսուլֆոթիթից, նրա քլորանհիդրիդը ծծմբաթթվական հիդրոլիզի մամանակ ենթարկվում է ճեղքման, ապրիտ մեթիլլիթնիլկետոն, ծծումբի դիօքսիդ և քլորաջրածին: