

Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян

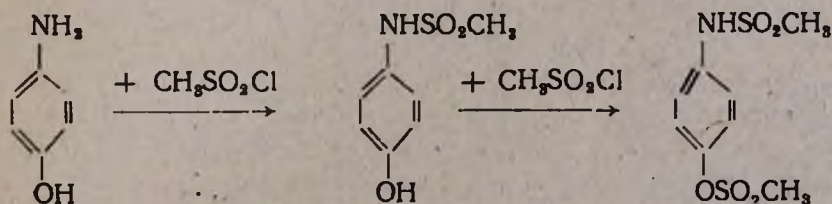
Реакция γ -хлоркротилсульфохлорида с некоторыми замещенными в ядре ароматическими аминами

При взаимодействии галоидоангидридов сульфокислот с аммиаком, а также первичными и вторичными аминами, как известно, образуются амиды сульфокислот. Эта реакция, широко применявшаяся в ряду ароматических сульфокислот, относительно мало изучена в алифатическом ряду.

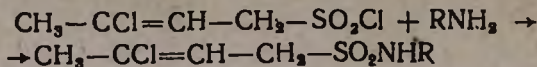
Ранее взаимодействием γ -хлоркротилсульфохлорида с аммиаком, анилином и его ближайшими производными, нами были получены соответствующие сульфамиды [1].

Представляло интерес синтезировать и другие амиды γ -хлоркротилсульфокислоты с функциональными группами, содержащимися в молекулах биологически активных веществ, в частности фунгицидов. Для конденсации с γ -хлоркротилсульфохлоридом были выбраны следующие амины: *n*-хлор-, *n*-бром-, *n*-нитро-, *o*- и *n*-окси-, *n*-тиоцианоанилин и бензидин.

А. Г. Косцовой была изучена реакция простейших алифатических сульфокислот с *n*-хлор-, *n*-нитро- [2], и *n*-оксианилином [3] и бензидином [4]. Ею было показано, что реакция с *n*-хлоранилином (в эфирном растворе) протекает так же легко, как и с анилином. При взаимодействии бензидина с алкансульфохлоридами (в пиридине или абсолютном спирте) замещаются обе аминогруппы даже в том случае, когда бензидин берется в избытке. В случае *n*-оксианилина, когда сульфохлорид и анилин взяты в молекулярных соотношениях 1:2 (в ацетоне), вступает в реакцию только аминогруппа, с образованием *N*-*n*-оксисульфамида. *N*-*n*-оксифенилметилсульфамид получен и в пиридине Адамсом и Лукером [5]; ими же показано, что с избытком метансульфохлорида и в более жестких условиях этот оксисульфамид реагирует дальше с метансульфохлоридом, образуя соответствующий эфир:



Наши опыты показали, что аналогично протекает взаимодействие γ -хлоркротилсульфохлорида с указанными аминами, а также с *о*-окси- и *п*-броманилином:



В случае *п*-хлор- и *п*-броманилина соответствующий сульфамид получен как в пиридине, так и в эфире и ацетоне (48,3 и 32,4% выхода соответственно). В случае же *п*-нитро-, *о*- и *п*-оксианилина и бензидина реакция идет только в пиридине. Соответствующие сульфамиды: *N*-*п*-нитрофенил-, *N*-*о* и *п*-оксифенил- γ -хлоркротилсульфамид и *N*,*N'*-ди-(γ -хлоркротилсульфо)-бензидин получены с выходами 45,4, 9,6, 38,4 и 26% соответственно.

Получить из *п*-тиоцианоанилина соответствующий сульфамид не удалось; продукт реакции (проводимой в различных условиях) полностью осмолялся. Безуспешными были и попытки получить этот сульфамид иным путем—роданированием ранее описанного *N*-фенил- γ -хлоркротилсульфамида [1] по прописи, предложенной для роданирования анилина [6]. Ни в метаноле, ни в уксусной кислоте роданирование *N*-фенил- γ -хлоркротилсульфамида не имело места.

Ранее было показано [1], что при взаимодействии концентрированной серной кислоты с γ -хлоркротилсульфамидом и некоторыми его *N*-арилзамещенными первичный продукт сернокислотного гидролиза—кетосульфамид подвергается расщеплению с образованием метилвинилкетона, двуокиси серы и исходного амина. Также ведут себя и описанные в настоящей статье сульфамиды, что было установлено по выделению двуокиси серы при их взаимодействии с концентрированной серной кислотой.

Экспериментальная часть

***N*-*п*-Хлорфенил- γ -хлоркротилсульфамид.** Смесь 3,8 г γ -хлоркротилсульфохлорида [7], 5 г *п*-хлоранилина и 50 мл эфира кипятилась на водяной бане в течение 1,5 часа. Эфирный раствор отфильтровывался, фильтрат выпаривался, остаток обрабатывался избытком 5%-ного водного раствора едкого натра. Щелочной раствор отфильтровывался, сульфамид осаждался разбавленной серной кислотой; осадок отсасывался, промывался водой и сушился на воздухе. Вес—2,75 г (48,3% от теории, считая на сульфохлорид). Кристаллы желтоватого цвета с т. пл. 60—61° (из водного метанола).

Найдено %: Cl 25,68; S 11,86.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{NCl}_2$. Вычислено %: Cl 25,36; S 11,42.

***N*-*п*-Бромфенил- γ -хлоркротилсульфамид.** Смесь 3,6 г γ -хлоркротилсульфохлорида, 7 г *п*-броманилина и 25 мл ацетона кипятилась на водяной бане в течение 1,5 ч. Реакционная смесь отфильтровывалась, фильтрат разбавлялся водой. Выпавший при этом сырой продукт реакции очищался как в предыдущем случае. Получено 2 г суль-

фамида (32,4% от теории). Кристаллы желтоватого цвета, с т. пл. 0—71° (из водного метанола).

Найдено %: S 9,79.

$C_{10}H_{11}SO_2NClBr$. Вычислено %: S 9,86.

N-n-Нитрофенил- γ -хлоркротилсульфамид. Смесь 5 г γ -хлоркротилсульфохлорида, 3,6 г *n*-нитроанилина и 20 мл пиридина нагревалась на водяной бане при 30—45° в течение 1,5 часа, после чего ставлялась на сутки при комнатной температуре. Реакционная смесь разбавлялась водой, и сырой сульфамид очищался растворением в щелочи и осаждением кислотой, как описано выше. Получено 3,5 сульфамида (45,4% от теории). Кристаллы розового цвета; т. пл. 135—136° (из водного метанола).

Найдено %: Cl 12,18; S 11,33.

$C_{10}H_{11}SO_4N_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,22; S 11,01.

N-n-Оксифенил- γ -хлоркротилсульфамид. Смесь 3,8 г сульфохлорида, 4,3 г *n*-оксианилина и 50 мл ацетона кипятилась на водяной бане в течение 1 ч., затем разбавлялась водой; после обычной обработки сырого продукта реакции получено 2 г сульфамида (38,4 % от теории). Кристаллы желтоватого цвета, темнеющие при стоянии; плавятся с разложением при 135° (из водного метанола).

Найдено %: Cl 13,69; S 12,63.

$C_{10}H_{11}SO_3NCl$. Вычислено %: Cl 13,57; S 12,23.

N-o-Оксифенил- γ -хлоркротилсульфамид. Смесь 3,8 г сульфохлорида, 2,15 г *o*-оксанилина и 30 мл пиридина оставлялась при комнатной температуре в течение суток. Продукт реакции обрабатывался как в предыдущем опыте. Получено 0,5 г сульфамида (9,6% от теории). Светло-желтые иглы с т. пл. 85° (из воды).

Найдено %: Cl 13,74; S 12,19.

$C_{10}H_{11}SO_3NCl$. Вычислено %: Cl 13,57; S 12,23.

N, N'-Ди (γ -хлоркротилсульфо)-бензидин. Смесь 3,6 г сульфохлорида, 1,8 г бензидаина и 25 мл пиридина нагрета на водяной бане при 60—70° в течение 1,5 часа, после чего оставлена при комнатной температуре на сутки. Реакционная смесь разбавлена водой. Выпавший осадок обработан щелочью и продукт реакции осажден кислотой как обычно. В отличие от остальных случаев этот продукт неполностью растворялся в ацетоне. Ацетоновый раствор был отфильтрован и разбавлен водой. Выпали кристаллы желто-оранжевого цвета. Вес 1,2 г (26% от теории); т. пл. 22°.

Найдено %: Cl 14,22; S 12,96.

$C_{20}H_{22}S_2O_4N_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 14,52; S 13,09.

Сернокислотный гидролиз полученных сульфамидов проводился в условиях, описанных ранее [1]. К 0,5—1 г сульфамида прибавлялось по каплям 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Выходящие газы пропускались через водный раствор иода (+KJ). Во всех случаях раствор иода обесцвечивался и приобретал характерный запах двуокиси серы.

Выводы

Взаимодействием γ -хлоркротилсульфохлаорида с *n*-хлор-, *n*-бром-, *n*-нитро- и *o*- и *n*-оксанилином и бензидином получены соответствующие сульфамиды. Все полученные сульфамиды при действии концентрированной серной кислоты расщепляются с выделением двуокиси серы.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

Поступило 23 III 1956.

Հ. Յ. Եսայան, Ա. Գ. Վարդանյան

γ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՍՈՒԼՖԱՔԼՈՐԻԴԻ ՌԵԿՏԻՄԱՆ ԿՈՐԻՋՈՒՄ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Ինչպես հայտնի է, սուլֆաքլորիդների և ամինների վոլսադարձ ներգործությամբ ստացվում են համապատասխան N-տեղակալված սուլֆամիդները: Այս ոեակցիան լայն կերպով կիրառվել է արոմատիկ սուլֆաթթուների և համեմատաբար քիչ՝ ալիֆատիկ սուլֆաթթուների դեպքում:

Նախորդ աշխատության մեջ նկարագրել էինք γ -քլորկրոտիլսուլֆաքլորիդի ոեակցիան ամոնիակի, անիլինի և վերջինիս մի շարք հոմոլոգների հետ: Ներկա աշխատության մեջ ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ ոեակցիան տեղի է ունենում նաև այնպիսի արոմատիկ ամինների հետ, որոնք կորիզում տեղակալված են տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով: γ -քլորկրոտիլսուլֆոքլորիդի հետ ալ-քլոր-, ալ-բրոմ-, ալ-նիտրո-, *o*- և ալ-օքսիանիլինի ու բենզիդինի փոխադարձ ներգործությամբ՝ ստացել ենք համապատասխան N-տեղակալված սուլֆամիդները:

Այսպիսով պարզել ենք, որ *o*- և ալ-օքսիանիլինի դեպքում γ -քլորկրոտիլսուլֆոքլորիդի հետ ոեակցիայի մեջ է մտնում ոչ թե հիդրօքսիլը, այլ ամինախումբը: Բենզիդինի դեպքում երկու ամինախմբերն էլ մասնակցում են ոեակցիային:

Ցույց ենք տվել, որ ստացված γ -քլորկրոտիլսուլֆամիդները, նախորդ աշխատության մեջ նկարագրված նույն շարքի միացությունների նման, խիտ ծծմբական թթվի ներգործությամբ ճեղքվում են, առաջացնելով ծծմբի դիօքսիդ, մեթիլվինիլկետոն և ելանյութ ամինը:

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Есаян, Р. М. Оганесян, Изв. АН Армянской ССР IX, № 2, 31 (1956).
2. А. Г. Косцова, ЖОХ 24, 618 (1954).
3. А. Г. Косцова, ЖОХ 23, 610 (1953).
4. А. Г. Косцова, ЖОХ 22, 1428 (1952).
5. R. Adams, J. H. Looker, J. Am. Chem. Soc., 73, 1145 (1951).
6. Н. Р. Кауфман, Бер., 62, 390 (1929).
7. Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, VI, № 5—6, 107 (1953).