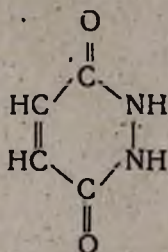


С. Г. Агбалян, А. О. Ишанян и Г. Т. Есаян

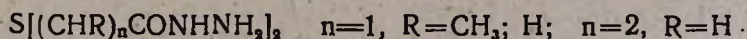
Гидразиды тиодикарбоновых кислот

Производные гидразина обладают выраженной биологической активностью. Достаточно назвать эффективные препараты, снижающие кровяное давление, — „апресолин“ и „непресол“ [1], противотуберкулезный препарат „изониазид“.

Весьма активным препаратом, регулирующим рост растений, является циклический гидразид малеиновой кислоты [2]:

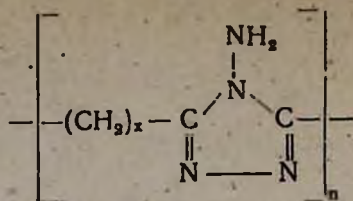


Синтез соединений, обладающих способностью стимулировать, задерживать или полностью прекращать рост растений, в настоящее время весьма актуален. Было интересно проверить гербицидные свойства гидразидов, имеющих в своем составе серу, наличие которой в некоторых пестицидах обуславливает их физиологическую активность [3]. Мы остановили свой выбор на гидразидах тиодикарбоновых кислот. Взаимодействием этиловых эфиров тиодиуксусной, β,β' -тиодипропионовой и α,α' -диметилтиодиуксусной кислот с избытком гидразингидрата были получены дигидразиды соответствующих кислот, имеющие следующую общую формулу:



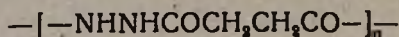
Была также сделана попытка получения циклических гидразидов тиодиуксусной и α,α' -диметилтиодиуксусной кислот. Приступая к синтезу этих соединений, мы исходили из тех данных, что тиодиуксусная кислота по своим химическим свойствам совершенно аналогична янтарной и глутаровой кислотам: она образует хлорангидрид лишь при действии пятихлористого фосфора, легко дает ангидрид и т. п.

Реакция дикарбоновых кислот с гидразином при температурах порядка 210—270° под давлением исследована Коршаком, Челноковой и Школиной [4]. Ими показано, что при соотношении реагирующих компонентов 2 и более молей гидразина на 1 моль дикарбоновой кислоты образуются поли-4-амино-1,2,4-триазолы, имеющие следующую общую формулу:



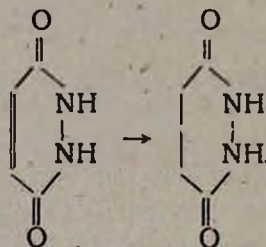
Вещества эти растворяются в воде, в некоторых органических растворителях и устойчивы к действию гидролизующих агентов.

Попытки получения циклического гидразид янтарной кислоты оказались безуспешными [5]; вместо него было получено соединение полимерного характера, имеющее определенную т. пл. и названное авторами полисукцингидразидом [6]:

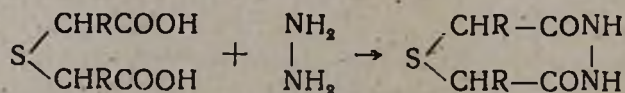


Это совершенно не растворимый продукт, для которого не найдено подходящих растворителей. Щелочь разлагает его до гидразингидрата и соли янтарной кислоты.

Циклический гидразид янтарной кислоты удалось получить лишь при восстановлении циклического гидразид малеиновой кислоты [6]:

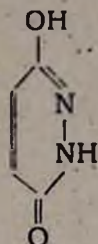


Взаимодействием эквимолекулярных количеств тиодикарбоновых кислот с гидразингидратом нам удалось получить вещества, элементарный анализ которых соответствовал предполагаемым циклическим гидразидам:



Однако по своим свойствам эти соединения скорее всего напоминают „полисукцингидразид“. Они не растворяются в воде и органических растворителях, исключая горячий диметилформамид. Необходимо отметить, что независимо от температурных условий, в которых проводился опыт, были получены одни и те же вещества, имеющие определенную точку плавления. Синтезированные гидразиды растворяются в 5%-ной горячей щелочи, а при подкислении снова выпадают в осадок. При нагревании с кислотой они разлагаются до тиодикарбоновых кислот.

Согласно литературным данным, циклический гидразид маленной кислоты по отношению к щелочам ведет себя как одноосновная кислота. Спектрографические исследования показали, что в кристаллической форме он существует в оксипиридазеновой форме [7]:

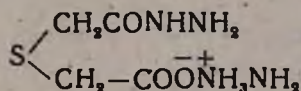


Данные спектрального анализа* синтезированных нами гидразидов также свидетельствуют о наличии гидроксильных групп (полоса поглощения при 3200 см^{-1}), т. е. о существовании гидразидов в таутомерной форме. Попытка определения молекулярных весов по методу Раста оказалась безуспешной, так как камфора возгоняется гораздо раньше, чем плавятся гидразиды.

Согласно данным Фойера, Бахмана и Уайта [6], „полисукцингидразид“ можно перевести действием бензолсульфохлорида в мономер—циклический N-бензолсульфогидразид янтарной кислоты.

Аналогичная попытка с полимерными гидразидами, синтезированными нами, привела к осмолению взятого продукта.

Действием избытка гидразин-гидрата на полимерный гидразид тиодиуксусной кислоты было получено масло, из которого после испарения воды на водяной бане была получена гидразиниевая соль моногидразида тиодиуксусной кислоты:



Таким образом, взаимодействие эквимолекулярных количеств тиодикарбоновых кислот с гидразингидратом привело к получению веществ типа „полисукцингидразида“, которые по своим химическим свойствам существенно отличаются от полиаминотриазолов.

Экспериментальная часть

Тиодиуксусная кислота получена по известной в литературе методике [8].

β, β' -*Тиодипропионовая кислота* получена из β, β' -дициандиэтилсульфида [9].

α, α' -*Диметилтиодиуксусная кислота* получена омылением диметилового эфира той же кислоты [10].

* Спектральные исследования проведены в ИОХ АН СССР А. В. Мушегяном.

Диэтиловые эфиры тиодиуксусной и β,β' -тиодипропионовой кислот получены кипячением спиртовых растворов кислот в присутствии серной кислоты (т. кип. $155-160^{\circ}/8$ мм и $138-146^{\circ}/3$ мм).

Диметиловый эфир α,α' -диметилтиодиуксусной кислоты получен взаимодействием метилового эфира α -бромпропионовой кислоты с сульфидом натрия [10].

Дигидразид тиодиуксусной кислоты получен 10-ти часовым кипячением диэтилового эфира тиодиуксусной кислоты с избытком гидразингидрата в этиловом спирте. Выход $88,8\%$. Дигидразид—белые блестящие кристаллы с т. пл. 121° (из спирта).

Найдено $\%:$ N 29,26

$C_4H_{10}N_4O_2S$. Вычислено $\%:$ N 29,88.

Дигидразид β,β' -тиодипропионовой кислоты получен с выходом в 91% . Белые блестящие кристаллы с т. пл. 152° (из спирта).

Найдено $\%:$ N 28,06

$C_6H_{14}N_4O_2S$. Вычислено $\%:$ N 27,18.

Дигидразид α,α' -диметилтиодиуксусной кислоты получен в тех же условиях. Белые блестящие чешуйки с т. пл. $178-180^{\circ}$ (из спирта), выход 78% .

Найдено $\%:$ N 27,13

$C_6H_{14}N_4O_2S$. Вычислено $\%:$ N 27,18.

Взаимодействие тиодиуксусной кислоты с гидразингидратом. Смесь 7,5 г (0,05 моля) тиодиуксусной кислоты и 2,5 г (считая на 100%) гидразингидрата нагревали 8 часов при 130° . Прозрачный расплав постепенно кристаллизуется. Через 8 часов к охлажденной реакционной смеси прибавили 100 мл этилового спирта, прокипятили и декантировали для удаления непрореагировавших веществ. Выход 7,38 г ($98,5\%$). Плавится с разложением при 245° . Для очистки продукт растворили в кипящем 5% -ном растворе едкого натра, затем отфильтровали и осадили концентрированной соляной кислотой.

Найдено $\%:$ N 19,18

$C_4H_6N_2O_2S$. Вычислено $\%:$ N 19,36.

Взаимодействие тиодипропионовой кислоты с гидразингидратом. Смесь 8,9 г (0,05 моля) тиодипропионовой кислоты и 2,5 г (100%) гидразингидрата нагревали при 130° 8 часов, затем обрабатывали аналогично предыдущему опыту. Выход 8,43 г (97%), температура разложения 340° .

Найдено $\%:$ N 16,09

$C_6H_{10}N_2O_2S$. Вычислено $\%:$ N 16,61.

Взаимодействие α,α' -диметилтиодиуксусной кислоты с гидразингидратом. Смесь 8,9 г (0,05 моля) кислоты и 0,05 моля гид-

разингидрата нагревали при 130° . После обработки получили 6,3 г (73%) белого кристаллического вещества с т. пл. 326° . Кроме того, получено некоторое количество маслообразного вещества.

Найдено %: N 17,09

$C_8H_{10}N_2O_2S$. Вычислено %: N 16,61.

Гидразиниевая соль моногидразида тиодиуксусной кислоты.
14,6 г полимерного гидразида тиодиуксусной кислоты нагревали с 10 мл гидразингидрата на водяной бане 6 часов. Прозрачный раствор упарили в фарфоровой чашке на водяной бане. Образовавшуюся твердую массу перекристаллизовали из сухого метанола. Выход белого кристаллического вещества, плавящегося при $98-100^\circ$ и легко растворимого в воде, 14,1 г.

Найдено %: N 30,42

$C_8H_{10}N_2O_2S$. Вычислено %: N 31,11.

В ы в о д ы

1. С целью испытания гербицидной активности синтезированы дигидразиды тиодиуксусной, β, β' -тиодипропионовой и α, α' -диметил-тиодиуксусной кислот.

2. Взаимодействием эквимолекулярных количеств тиодикарбоновых кислот с гидразингидратом получены полимерные вещества, элементарный состав которых соответствует циклическим гидразидам.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 23 V 1962

Ս. Գ. Ս. Գրախան, Ս. Հ. Նեմեյան և Հ. Ց. Մսալյան

ԹԻՈՂԻԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մալեինաթթվի ցիկլիկ հիդրազիդը բավական ակտիվ պրեպարատ է՝ որպես բույսերի աճի կարգավորիչ: Հետաքրքիր էր ստուգել ծծումբ պարունակող հիդրազիդների հեթերցիդային հատկությունները, քանի որ հայտնի է, որ ծծմբի առկայությունը որոշ պեստիցիդներում պայմանավորում է նրանց ֆիզիոլոգիական ակտիվությունը:

Այդ նպատակով մենք սինթեզել ենք թիոերկբացախաթթվի, β, β' -թիոդիպրոպիոնաթթվի և α, α' -դիմեթիլթիոերկբացախաթթվի երկհիդրազիդները:

Փորձել ենք նաև ստանալ թիոերկկարբոնաթթուների ցիկլիկ հիդրազիդները: Այդ թթուների և հիդրազին-հիդրատի էկզիմոնեկուլյար քանակների փոխազդեցությամբ ստացվեցին նյութեր, որոնց էլեմենտար անալիզը համապատասխանում է ենթադրյալ ցիկլիկ հիդրազիդներին: Սակայն այս միա-

ցութլուններն իրենց հատկութիւններով շատ նման են ֆոլերի, Բախմանի և Ուալտի՝ սաթաթվի ցիկլիկ հիդրազիդի սինթեզի ժամանակ ստացած շաղկապակաւ հիդրազիդին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Druey, B. H. Ringier, *Helv. Chim. Acta* **34**, 195 (1951).
2. J. Druey, R. Meier, K. Elchenberger, *Helv. Chim. Acta* **37**, 121 (1954).
3. С. А. Рославецка, Я. А. Мандельбаум, П. В. Попов, *Хим. пром.* **10**, 678 (1961).
4. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина, *Высокомолек. соед.* **1959**, 1772; *Изв. АН СССР, ОХН* **1959**, 925.
5. Fh. Curtius, *J. pr. Chem.* [2] **82**, 80 (1915).
6. H. Feuer, O. B. Bachman, E. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4716 (1951).
7. Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, *Хим. и хим. пром.* **3**, 32 (1958).
8. Ch. Barksbus, P. Landes, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 684 (1948).
9. А. Н. Кост, И. А. Лебедев, В. Г. Яшунский, *Вестник Москов. университета* **3**, 111 (1953).
10. J. M. Lovett, *J. pr. Chem.* [2] **78**, 70 (1908).