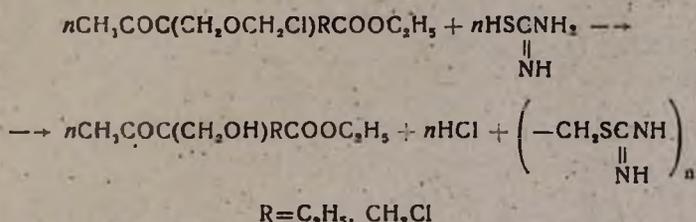


В. В. Довлатян и З. А. Гамбарян

Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов

Сообщение V. К вопросу образования S-замещенных производных тиомочевины из α -хлорэфиров

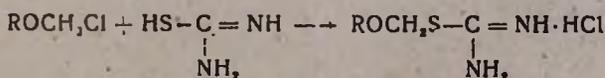
Ранее было показано, что α -хлорметоксиметилпроизводные ацетоуксусного эфира под действием спиртовой тиомочевины расщепляются и вместо ожидаемых хлоргидратов S-замещенных производных тиомочевины образуют этиловые эфиры α -алкил- α -оксиметилацетоуксусных кислот и метилентиомочевину [1,2]:



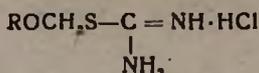
Геммелмаером [3], а затем Литтершайдом [4] было показано, что низшие представители α -хлорэфиров с тиомочевинной также образуют метилентиомочевину, поэтому им не удалось получить хлоргидраты S-алкоксиметилтиомочевин.

Как показали наши опыты, причины неудач в синтезе этой группы соединений связаны с их неустойчивостью, выражающейся в склонности образовывать при нагревании продукты поликонденсации типа метилентиомочевины. Следовательно, указанные соли являются как бы промежуточными продуктами данной реакции и поэтому могут быть выделены при взаимодействии исходных веществ в более мягких условиях.

Действительно, опыты показали, что как монохлоралкиловые эфиры, так и этиловые эфиры α -алкил- α -хлорметоксиметилацетоуксусных кислот при низкой температуре в среде абсолютного ацетона гладко реагируют с тиомочевинной и превращаются в ожидаемые хлоргидраты S-замещенных производных тиомочевины:



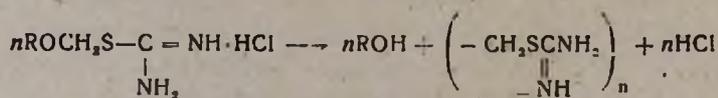
Большинство полученных таким образом соединений (выходы, температуры разложения и данные анализов см. в таблице) представляет собой белые кристаллические вещества, легко растворимые в



R	Выход в %	Т. разложения в °С	Анализ S в %		Т. разложе- ния основа- ния в °С
			найде- но	вычис- лено	
CH ₃	86	98	20,28	20,51	не выделено
C ₂ H ₅	70	гигроскопич. кристаллы	—	18,76	.
n-C ₃ H ₇	81,3	85—86	17,46	17,34	67—68
изо-C ₃ H ₇	81	96—98	17,18	17,34	86—88
n-C ₄ H ₉	80,1	105	15,84	16,12	64—65
изо-C ₄ H ₉	90,3	109—111	15,75	16,12	68—69
n-C ₅ H ₁₁	89	108—109	14,79	15,05	65—66
изо-C ₅ H ₁₁	90,1	119—121	14,82	15,05	57—57
CH ₃ CO(C ₂ H ₅)C(CH ₃)COOC ₂ H ₅	86	густая сиропообразная жидкость	9,48	9,92	67—68
CH ₃ CO(CH ₂ Cl)C(CH ₃)COOC ₂ H ₅	84	.	9,12	9,6	62—63

воде, не растворимые в большинстве органических растворителей; все они плавятся с разложением.

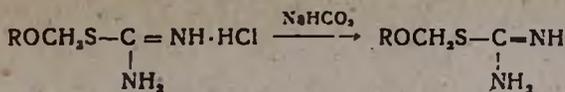
Как уже указывалось, характерной чертой химического поведения данных соединений является их неустойчивость. Оказалось, что даже при стоянии они подвергаются постепенному разложению, которое ускоряется при нагревании. Это разложение, фактически являющееся реакцией поликонденсации этих солей, имеет место также в их водных растворах. При этом образуются спирт, хлористый водород и метилентиомочевина:



Как и следовало ожидать, скорость данной реакции в значительной степени обусловлена природой алкильного радикала, причем по мере его увеличения скорость образования метилтиомочевины уменьшается.

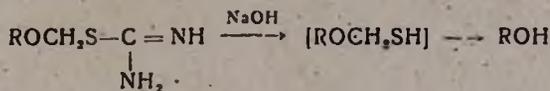
Если же хлоргидраты S-замещенных производных тиомочевины в качестве радикала содержат остатки ацетоуксусного эфира, то они в воде довольно стабильны и поликонденсируются лишь спустя много суток. Дальнейшее утяжеление остатка ацетоуксусного эфира приводит к получению вообще стойких соединений. Так, например, ранее полученные хлоргидраты S-(β-арил-β-ацето-β-карбэтокси)-этоксиметилтиомочевин [5] как при хранении, так и в водных растворах не подвергаются вышеуказанным изменениям.

Под действием бикарбоната натрия полученные соли почти полностью превращаются в соответствующие S-алкоксиметилтиомочевины:

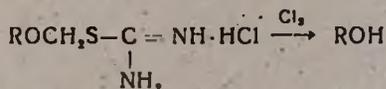


которые, однако, также постепенно подвергаются поликонденсации.

Изучалась также возможность получения из этих соединений алкоксиметилмеркаптанов. Казалось, что под действием щелочи S-алкоксиметилтиомочевины превратятся в указанные меркаптаны. Опыты показали, что такие соединения, по-видимому, получаются, однако они настолько неустойчивы, что в условиях опыта расщепляются с образованием спиртов:



Аналогичное расщепление имеет место при насыщении хлором свежеприготовленных растворов хлоридатов S-алкоксиметилтиомочевин:



Экспериментальная часть

Хлоридаты S-алкоксиметилтиомочевин. К 0,1 моля тиомочевины, растворенной в 200 мл абсолютного ацетона, при охлаждении смесью льда и поваренной соли и энергичном перемешивании медленно, по каплям, прибавляют 0,11 моля монохлорметилалкиловых эфиров. После 2—3-часового перемешивания выпавшую кристаллическую массу отсасывают, несколько раз промывают абсолютным эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Хлоридаты S-(β-этил-(хлорметил)-β-ацето-β-к-рбэтокси)-этоксиметилтиомочевин получают указанным выше способом. Так как данные соли растворимы в ацетоне, то по окончании реакции их выделяют осторожным удалением ацетона в слабом вакууме. Остаток несколько раз промывают абсолютным эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе. Полученные таким образом соли представляют собою густые, сиропообразные жидкости.

Поликонденсация хлоридатов S-алкоксиметилтиомочевин. Полученные хлоридаты S-алкоксиметилтиомочевин растворяют в воде и оставляют стоять при комнатной температуре. Спустя несколько часов, в зависимости от величины радикала, начинается выделение метилентиомочевины в виде белого аморфного осадка, который на следующий день отфильтровывают и высушивают на воздухе, т. пл. 202—203°; по литературным данным, 202—203° [4]. Из фильтрата, имеющего сильную кислую реакцию, экстракцией эфиром выделяют также соответствующие спирты.

Так, из водного раствора 12 г хлоргидрата S-бутоксиметилтиомочевины после двухдневного стояния выделяют 4,7 г (88,6% теории) метилтиомочевины и 3,6 г (81% теории) бутилового спирта.

Солянокислая соль S-(β -этил- β -ацето- β -карбэтокси)-этоксиметилтиомочевины в аналогичных условиях превращается в метилтиомочевину лишь спустя 15 суток. Одновременно выделен этиловый эфир α -этил- α -оксиметилацетоксиусной кислоты, идентифицированный в виде ранее описанного оксима, т. пл. 172—173° [1].

S-Алкоксиметилтиомочевины. К водному раствору хлоргидратов S-алкоксиметилтиомочевин при взбалтывании и охлаждении холодной водой маленькими порциями прибавляют насыщенный раствор бикарбоната натрия. По окончании нейтрализации выпавшую кристаллическую массу отфильтровывают и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Действие едкого натра на S-алкоксиметилтиомочевины. К 12 г S-изоамилоксиметилтиомочевины прибавляют 25 мл воды и 2,2 г едкого натра. Смесь кипятят в течение 15—20 минут.

В начале нагревания возникает характерный запах меркаптана, который, однако, быстро исчезает. Образующийся при этом маслянистый слой отделяют от водного, последний экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку присоединяют к основному слою и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира перегоняют изамиловый спирт, т. кип. 130°, выход 4,6 г (83,6% теории).

Аналогичным образом из S-бутоксиметилтиомочевины получен бутиловый спирт.

Действие хлора на хлоргидраты S-алкоксиметилтиомочевин. 8 г хлоргидрата S-изоамилоксиметилтиомочевины растворяют в 60 мл воды; при охлаждении ледяной водой и перемешивании насыщают хлором. Образующийся при этом маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают и после удаления эфира остаток перегоняют. Получают 3 г (75% теории) изоамилового спирта, т. кип. 130°.

Аналогичным образом из хлоргидрата S-пропоксиметилтиомочевины получают пропиловый спирт.

В ы в о д ы

1. Действием монохлорметилалкиловых эфиров и α -хлорметоксиметилпроизводных ацетоуксусного эфира на тиомочевину получены не описанные в литературе хлоргидраты S-замещенных производных тиомочевины, а из последних—соответствующие основания.

2. Указанные соединения при стоянии, нагревании и в водных растворах постепенно подвергаются поликонденсации, что приводит к получению спиртов и метилтиомочевины. При этом по мере утяжеления алкильного радикала скорость поликонденсации заметно уменьшается.

3. При действии щелочи на S-алкоксиметилтиомочевины и хлора на их хлоргидраты вместо ожидаемых в первом случае алкоксиметилмеркаптанов, а во втором—алкоксиметилсульфохлоридов образуются спирты.

Армянский сельскохозяйственный институт.

Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դովլաթյան և Զ. Հ. Ղամբարյան

ՔԼՈՐՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐՈՒՄՆԵՐԸ

Հաղորդում V: α-Քլորբենթիոմեթիլի սուլֆոքսիդի S-տեղակալված ածանցյալների առաջացման հարցի շուրջը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ սառը պայմաններում թիոմիզանյութի ացետոնային լուծույթի վրա մոնոքլորմեթիլալիլիթերներով և ացետաքացախաթթվական էսթերի α-քլորմեթոքսիմեթիլածանցյալներով ներդրծելիս գոյանում են S-ալկոքսիմեթիլթիոմիզանյութի քլորջրածնական աղեր:

Հաստատված է, որ սուսցված միացությունները նատրիումի քիկարրոնատի ջրային լուծույթի միջոցով վեր են ածվում համապատասխան հիմքերի, իսկ թողնելիս, տաքացնելիս, կամ ջրային լուծույթների ձևով պահելիս աստիճանաբար ենթարկվում են պոլիկոնդենսման, առաջացնելով սպիրտներ, քլորաջրածին և մեթիլենթիոմիզանյութ: Պարզված է, որ նշված աղերի ալիլային ռադիկալի մեծացման հետ զուգընթաց տվյալ ռեակցիայի արագությունը նկատելիորեն փոքրանում է: Միաժամանակ ցույց է տրված, որ թիոմիզանյութի S-ալկոքսիմեթիլածանցյալները հիմքերով, իսկ նրանց քլորջրածնական աղերը քլորով մշակելիս առաջին դեպքում ալկոքսիմեթիլմերկապտանների, իսկ երկրորդում ալկոքսիմեթիլսուլֆոքլորիդների փոխարեն գոյանում են սպիրտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрын, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 353 (1961).
2. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 77 (1962).
3. Hemmelmayr, Monatsh. 12, 89 (1891).
4. F. Litterschald, Lieb. Ann. 318, 180 (1901).
5. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 547 (1963).