

Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян и Э. Л. Асоян

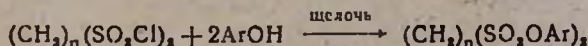
Превращения дисульфохлоридов

I. Взаимодействие алкандисульфохлоридов с фенолами и ароматическими аминами, содержащими галоген и нитрогруппу

Известно, что алкандисульфохлориды, за исключением α,β -дисульфохлоридов, легко отщепляющих SO_2 и HCl [1], нормально реагируют с соединениями, содержащими гидроксил и аминогруппу, образуя дисульфозэфиры и дисульфамиды соответственно [2, 3].

С целью получения потенциальных инсектицидов-акарицидов нами изучены реакции 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридов с фенолами и аминами, содержащими галоген и нитрогруппу. Для сравнения в отдельных случаях эти реакции велись также с фенолом и анилином (дифениловые эфиры и N,N' -дифениламиды пропан- и бутандисульфокислот описаны в литературе [3]).

Реакция упомянутых дисульфохлоридов с фенолами велась в присутствии водного раствора едкого натра и пиридина:



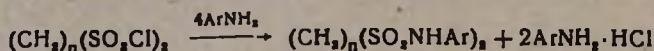
$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $n = 3; 4; 6$; 6-цикло

$\text{Ar} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $o\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $2\text{-NO}_2\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$, $n = 4$

В случае 1,3-пропан-, 1,4-бутан- и 1,6-гександисульфохлоридов реакция в присутствии едкого натра протекает при комнатной температуре и выход дисульфозэфиров мало отличается от выхода соответствующего дифенилового эфира, полученного в аналогичных условиях. Особенно легко реагирует 1,6-гександисульфохлорид. В случае циклогександисульфохлорида-1,4 для получения ди- p -хлорфенилового эфира требуется нагревание, а o - и p -нитрофенолы настолько трудно реагируют, что соответствующие диэфиры, получаемые с незначительным выходом, не могли быть выделены в чистом виде. Такие же результаты получены при проведении реакции в присутствии пиридина. Это может быть объяснено пространственными затруднениями, связанными с конфигурацией циклогександисульфохлорида в сочетании с ослаблением нуклеофильности гидроксильного кислорода в нитрофенолах [4].

На примере взаимодействия бутандисульфохлорида с 2-нитро-4-хлорфенолом было показано, что применение пиридина вместо едкого натра дает худшие выходы дисульфозэфира, а постепенное прибавление раствора едкого натра до слабощелочной реакции, как рекомендуют Лихтенберже и Трич [3], не дает особых преимуществ.

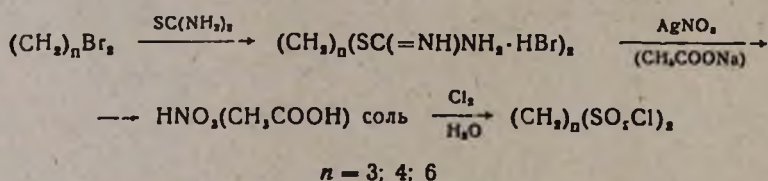
Как и анилин, *n*-хлор- и *n*-броманилины с изучаемыми дисульфохлоридами реагируют нормально с образованием дисульфамидов. Реакция велась в обычных условиях синтеза сульфамидов—с 100%-ным избытком амина в бензоле или ацетоне [5]. В случае 1,3-пропан- и 1,4-бутандисульфохлоридов дисульфамиды получены только применением ацетона:



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \textit{n}\text{-ClC}_6\text{H}_4, \textit{n}\text{-BrC}_6\text{H}_4, \textit{n} = 3; 4; 6; 6\text{-цикло}$

Попытки получить *N,N'*-ди-(*n*-нитрофенил)-сульфамиды взаимодействием дисульфохлоридов с *n*-нитроанилином не привели к положительным результатам. При проведении реакции как в вышеуказанных условиях при длительном нагревании, так и в пиридине в условиях взаимодействия *n*-нитроанилина с алканисульфохлоридами [6] конденсация практически не имела места (исходные продукты получены обратно), что согласуется с известными данными об ослаблении основных свойств нитроанилинов.

Исходные алкандисульфохлориды получены известным способом—хлорированием в водной среде уксуснокислой или азотнокислой соли тиурония:



1,3-Пропан- и 1,4-бутандисульфохлориды описаны в литературе [3]. Гександисульфохлорид-1,6 и промежуточная соль тиурония описываются впервые.

Циклогександисульфохлорид-1,4 получен как побочный продукт при фотохимическом сульфохлорировании циклогексана [7].

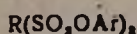
Синтезированные сульфозефиры и дисульфамиды переданы на испытание.

Экспериментальная часть

Гександисульфохлорид-1,6. Раствор 15,2 г тиомочевины и 24,4 г 1,6-дибромгексана (полученного гидробромированием 1,6-гександиола) в 200 мл этанола кипятился с обратным холодильником в течение 28 часов. После отгонки основной части этанола и охлаждения выпало кристаллическое вещество, которое промыто бензолом и высушено на воздухе. Вес 26,5 г (68,7%), т. пл. 188—190°.

Найдено %: S 15,90; Br 41,06; N 14,10
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{N}_4\text{Br}_2$. Вычислено %: S 16,41; Br 41,02; N 14,30.

Таблица 1



R	Ar	Выход в %	Т. пл. в °C	Эмпирическая формула	А н а л и з в %		
					эле- мент	найде- но	вычис- лено
$(CH_2)_3$	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	60,5	83—85	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	14,20 6,20	14,34 6,14
.	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	56,7	124	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	14,36 6,54	14,34 6,14
.	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	61,9	59—60	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ O ₈ S ₂	S Cl	14,88 16,75	15,06 16,70
$(CH_2)_4$	C ₆ H ₅	66,7	114*	C ₁₈ H ₁₆ O ₈ S ₂	S	17,42	17,30
.	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	65,1	102—104	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	14,08 5,72	13,95 6,08
.	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	82,6	180	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₁₀ S ₂	S	14,49	13,95
.	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	94,0	80	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ O ₈ S ₂	S Cl	14,60 16,14	14,57 16,17
.	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	76,2	90—91	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ O ₈ S ₂	S Cl	13,90 16,40	14,57 16,17
.	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄	88,4	70—72	C ₁₈ H ₁₆ Br ₂ O ₈ S ₂	S Br	11,86 30,31	12,12 30,30
.	2-NO ₂ -4-ClC ₆ H ₃	96,1	125—127	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	12,60 5,39	12,09 5,29
$(CH_2)_5$	C ₆ H ₅	84,7	104	C ₂₁ H ₂₀ O ₈ S ₂	S	16,18	16,08
.	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	72,6	119—120	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ S ₂	S N	13,78 5,39	13,11 5,73
.	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	73,1	118—110	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ S ₂	S	13,72	13,11
.	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	80,9	65	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₈ S ₂	S	13,42	13,70
C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₅	90,8	118	C ₁₈ H ₂₀ O ₈ S ₂	S	16,70	16,16
.	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	46,1	62	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ O ₈ S ₂	S	14,06	13,77

* По литературным данным, т. пл. 116° [3].

К раствору 10 г этой соли (0,025 моля) в воде прибавлен водный раствор 8,5 г (0,05 моля) азотнокислого серебра. Реакционная смесь отфильтрована от AgBr, фильтрат хлорирован при охлаждении водой до постоянного желтого окрашивания. Полученный кристаллический осадок промыт водой и высушен на воздухе. Вес 6,3 г (86,3%), т. пл. 78—80°.

Найдено %: S 22,0

C₆H₁₂S₂O₄Cl₂. Вычислено %: S 22,61.

Взаимодействие дисульфохлоридов с фенолами. К раствору 0,01 моля соответствующего фенола и 4 г 10%-ного водного раствора Известия XVII, 3—7

Таблица 2

R(SO ₂ NHAr) ₂								
R	Ar	Выход в %		Т. пл. в °С	Эмпирическая формула	А н а л и з в %		
		в бен- золе	в аце- тоне			эле- мент	найде- но	вычис- лено
(CH ₃) ₂	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	—	43,1	108	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N S	5,80 14,99	6,61 15,13
(CH ₃) ₂	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	—	23,5	216	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N	6,36	6,40
.	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	—	19,0	207	C ₁₅ H ₁₁ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Br	5,42 30,25	5,32 30,41
(CH ₃) ₂	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	63,5	—	147	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Cl S	6,10 15,42 16,06	6,02 15,25 15,90
.	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	87,6	—	173	C ₁₅ H ₁₁ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Br S	5,21 28,69 11,69	5,05 28,86 11,55
C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₅	65,5	—	235	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	N	6,92	7,14
.	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	70,0	56,5	210	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N S	5,65 13,92	6,04 13,82
.	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	84,8	100	230	C ₁₅ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	N Br S	4,95 28,23 11,69	5,07 28,98 11,59

едкого натра (0,01 моля) прибавлялось 0,005 моля дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась в течение 6—8 часов при комнатной температуре (при 50—60° в упомянутых случаях). Полученный осадок отделялся фильтрацией, промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой, высушивался на воздухе и перекристаллизовывался из бензола или петролейного эфира.

Выходы и характеристика синтезированных дисульфозэфиров приведены в таблице 1.

Опыты в присутствии пиридина проводились в описанных ранее условиях [8]. Как уже упоминалось выше, они не привели к положительным результатам в случае *o*- и *n*-нитрофенолов. В случае 2-нитро-4-хлорфенилового эфира выход дисульфозэфира составлял 26,5%.

Взаимодействие дисульфохлоридов с ароматическими аминами. Раствор 0,005 моля дисульфохлорида и 0,02 моля амина в 50 мл бензола кипятился в течение нескольких часов. Реакционная смесь отфильтровывалась от соли амина, и фильтрат выпаривался. Остаток обрабатывался 5%-ным водным раствором едкого натра. Щелочной раствор фильтровался и подкислялся разбавленной серной кислотой. Осадок дисульфамида перекристаллизовывался из водного ацетона и сушился в вакуум-эксикаторе. Аналогично велась реакция в ацетоне.

N,N'-Дифениламид гександисульфокислоты и N,N'-ди-*n*-бромфениламид пропандисульфокислоты крайне гигроскопичны и не могли

быть охарактеризованы. Выходы и характеристика выделенных в чистом виде дисульфамидов приведены в таблице 2.

Выводы

1. Взаимодействием 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридов с фенолами и ароматическими аминами, содержащими галоид, получен ряд дисульфозэфиров и дисульфамидов.

2. Показано, что *о*- и *п*-нитрофенолы по сравнению с галоидсодержащими фенолами труднее реагируют с упомянутыми дисульфохлоридами, а *п*-нитроанилин вовсе не вступает в реакцию.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VIII 1963

Հ. Յ. Մսայան, Է. Մ. Հովհաննիսյան և Է. Լ. Մսայան

ԴԻՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

1. Ալկանդիսուլֆոքլորիդների փոխազդեցությունը հալոգեն և ցիտրոխումբ սխրուհակող ֆենոլների և արամատիկ ամինների հետ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ ալկանդիսուլֆոքլորիդները, բացառությամբ α , β -դիսուլֆոքլորիդների, որոնք հեշտությամբ անջատում են SO_2 և HCl , նորմալ կերպով ռեակցիայի մեջ են մտնում սպիրտների, ֆենոլների, ամոնիակի և ամինների հետ, առաջացնելով համապատասխան դիսուլֆոմիացություններ:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ հալոգեն և նիտրոխումբ պարունակող դիսուլֆոէսթերներ և դիսուլֆամիդներ, որոնք կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ինսեկտիցիդներ և ակարիցիդներ:

Այդ նպատակով ուսումնասիրել ենք 1,3-պրոպան-, 1,4-բուտան-, 1,6-հեքսան- և 1,4-ցիկլոհեքսան դիսուլֆոքլորիդների ռեակցիան հալոգենա և նիտրոֆենոլների ու անիլինների հետ: Ցույց է տրված, որ հալոգեն պարունակող ֆենոլները հեշտությամբ կոնդենսվում են դիսուլֆոքլորիդների հետ: Նիտրոֆենոլները ավելի դժվար են կոնդենսվում, իսկ ալ-նիտրոանիլինը դիսուլֆոքլորիդների հետ ռեակցիայի մեջ ամենեին չի մտնում: Այդ կարելի է բացատրել նիտրոֆենոլների համեմատաբար թույլ հիմնային հատկություններով և տարածական դժվարություններով:

Միջինգլած դիսուլֆոէսթերների և դիսուլֆամիդների վերաբերյալ տրվելներն ամփոփված են 1 և 2 աղյուսակներում: Այդ միացությունների նմուշները հանձնված են փորձարկման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Autenrieth, P. Rudolph, Ber. **34**, 3467 (1901); P. W. Clutterbuck, J. B. Cohen, J. Chem. Soc. **121**, 120 (1922).

2. *G. Schroster*, Lieb. Ann. **418**, 161 (1919); *J. W. Griffin*, *D. H. Hey*, J. Chem. Soc. **1952**, 3334.
3. *J. Lichtenberger*, *P. Trisch*, Bull. Soc. Chim. France **1981**, 363.
4. *К. А. Зайц*, *В. Д. Ялшенко*, ЖОХ **30**, 3750 (1960).
5. *А. Г. Косцова*, ЖОХ **23**, 610 (1953).
6. *А. Г. Косцова*, ЖОХ **24**, 618 (1954).
7. *I. T. Helberger*, Chemie **55**, 172 (1942); *С. Г. Азбалян*, *Г. Т. Есаян*, *П. О. Магакян*, *А. О. Ншанян*, Изв. АН АрмССР, ХН **17**, 69 (1964).
8. *Г. Т. Есаян*, *М. А. Григорян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 433 (1960).