

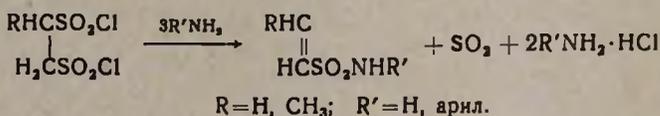
Превращения дисульфохлоридов

III. Взаимодействие 2-бутендисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами

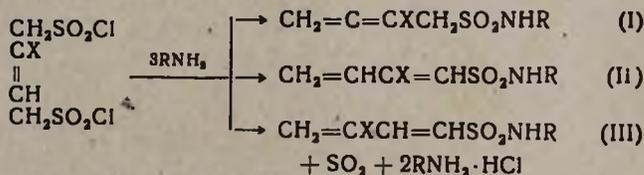
Г. Т. Есяян, Э. Е. Оганесян, А. В. Мушегян и Э. Л. Асоян

Показано, что при взаимодействии бутен-2-, 2-метилбутен-2-, 2-хлорбутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами имеет место отщепление SO_2 и HCl с образованием моносульфамидов с сопряженными двойными связями. Попытки синтеза 1,3-бутадиенилсульфозфиром путем взаимодействия бутен-2-дисульфохлорида-1,4 с фенолами в присутствии щелочи не привели к ожидаемым результатам: фенол не вступал в реакцию, а дисульфохлорид реагировал с основанием с выделением двуокиси серы.

Известно, что алкандисульфохлориды-1,2 при взаимодействии с аммиаком и аминами отщепляют SO_2 и HCl , образуя сульфамиды винилсульфокислоты [1]:



Нами показано, что аналогично реагируют с аммиаком и аминами 2-бутен-, 2-хлор-2-бутен- и 2-метил-2-бутендисульфохлориды-1,4 — с отщеплением SO_2 и HCl и образованием сульфамидов диеновых моносульфокислот. Последние могли иметь кумулированные или сопряженные двойные связи:



$\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3; \text{R}=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-(CH}_2\text{O)C}_6\text{H}_4, \alpha\text{- и } \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7.$

В предварительном сообщении [2], на основании ИК-спектра одного из синтезированных диеновых сульфаминов — продукта конденсации 2-хлор-1-бутендисульфохлорида-1,4 с α -нафтиламином — было сделано заключение, что они являются соединениями алленового ряда. Однако дальнейшее изучение спектра показало, что в данном случае (наличие нафтильного радикала и хлора при двойной связи) в области частот двойных и нафталиновых связей происходит перекры-

вание, которое не дает возможности точно отнести частоты к соответствующим связям и, следовательно, указанное заключение относительно строения изучаемого соединения нельзя считать достоверным. Для установления строения синтезированных соединений был снят ИК-спектр продукта конденсации 2-метил-2-бутендисульфохлорида-1,4 с аммиаком. В этом спектре (рис. 1А) обнаружено несколько частот

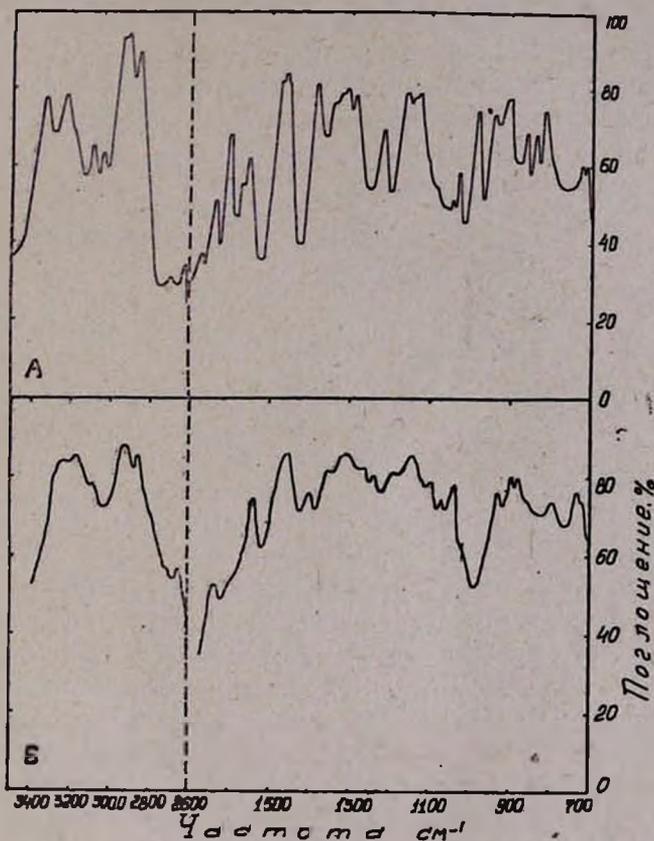


Рис. 1. ИК спектр 2-метил-1,3-бутадиенилсульфамида-1 (А) и *n*-бутансульфамида-1 (Б).

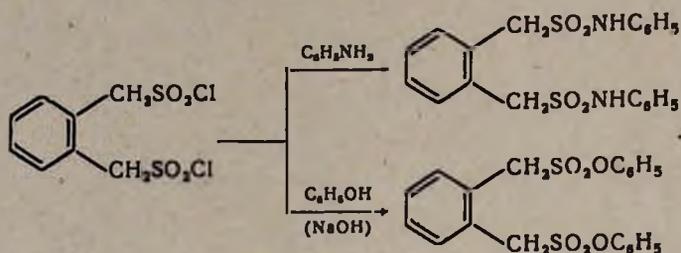
в области двойных связей и первичной аминогруппы. Для точного разделения частот мы сняли ИК-спектр насыщенного аналога изучаемого соединения — *n*-бутансульфамида (рис. 1Б). Сравнение этих спектров дает возможность различить два поглощения — в области 1602 и 1630 см^{-1} , которые характеризуют двойные связи. Пониженность этих полос показывает, что они сопряжены.

В области валентных колебаний С—Н обнаружены две частоты 3083 и 3043 см^{-1} , свидетельствующие о том, что имеется незамещенная винильная группа. Это подтверждается еще и тем, что в области деформационных колебаний С—Н имеются два сильных поглощения (906 и 981 см^{-1}).

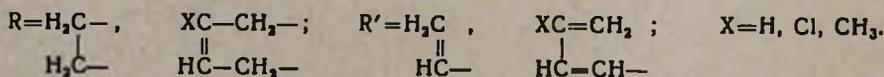
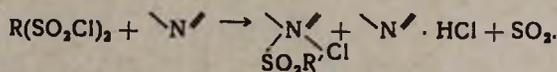
NH-группа характеризуется поглощениями при 1560, 3227, 3323 см^{-1} . В области алленовой группы — 1960 см^{-1} поглощение не обнаружено (эта часть спектра не приведена на рисунке).

Исходя из этих данных, для продуктов взаимодействия 2-бутенди-сульфохлоридов-1,4 с аммиаком следует принять строение II.

Реакцию 2-бутенди-сульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами в сопоставлении с аналогичной реакцией этандисульфохлорида-1,2 можно рассматривать как случай винилогии, где отщепление элементов хлористого водорода предшествует выделению SO_2 . Правильность такого представления подтверждается тем, что неспособное отщепить HCl аналогичное соединение — *o*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид реагирует нормально с анилином и фенолом, образуя, как в случае алкандисульфохлоридов [3], дисульфосоединения:



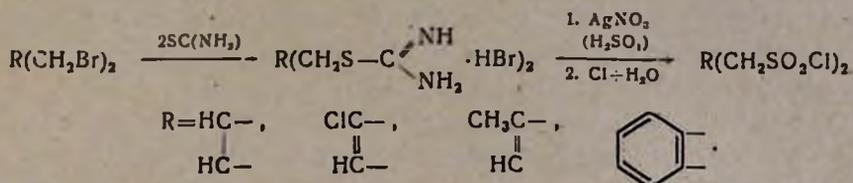
На основании данных о реакции аминов с 1,2-этан- и 1,4-бутен-2-дисульфохлоридами можно было ожидать, что при взаимодействии этих дисульфохлоридов с фенолами в присутствии третичных аминов и других оснований образуются эфиры винил-, соответственно бутадие-нилсульфоокислот. При взаимодействии 1,2-этан- и 1,4-бутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с фенолом в присутствии пиридина, хинолина, диэтиламина замечалось выделение SO_2 ; однако продуктами реакции явились не ожидаемые сульфозфиры, а водорастворимые, нерастворимые в эфире и бензоле легкоплавкие кристаллы, по элементарному составу (хлор, азот, сера) близкие к эквимолекулярной смеси продукта конденсации третичного амина с ненасыщенным моносульфохлоридом и хлористоводородной соли амина. Те же соединения образовались и в отсутствие фенола:



При взаимодействии тех же сульфохлоридов с фенолами (фенол, *o*-крезол) в присутствии водного раствора едкого натра, поташа в ацетоне, едкого кали в бензоле, метилата натрия в метаноле, как и в случае применения третичных аминов, фенол не вступал в реакцию: образовались нерастворимые в эфире и бензоле, растворимые в воде

серусодержащие кристаллические соединения, по всей вероятности, соли соответствующих ненасыщенных моносulfокислот.

2-Бутен-1,4- и *o*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлориды были синтезированы аналогично алкандисульфохлоридам [3] из соответствующих дибромидов, путем их превращения в S-производные тиомочевины и хлорирования в водной среде их азотнокислых или сернокислых солей:



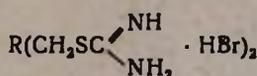
Этандисульфохлорид-1,2 получен обычным способом [4] — хлорированием в водной среде продукта конденсации дихлорэтана с тиомочевинной.

Экспериментальная часть

Исходные дибромиды получены описанными в литературе способами — бромированием в растворителе в случае бутадиена [5], без растворителя — в случае изопрена, хлоропрена [6] и *o*-ксилола [7].

Бромистоводородные соли 2-бутен- и o-ксилол- ω, ω' -S,S-бис-изотиомочевины. Конденсация дибромидов с тиомочевинной проводилась обычным путем — взаимодействием реагентов в молярном соотношении 1:2 в этаноле при кипячении в течение 16—20 часов (36 часов в случае ω, ω' -дибром-*o*-ксилола). Образовавшийся после охлаждения осадок отфильтровывался и промывался бензолом. Выходы и характеристика полученных S-производных изотиомочевины приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	% Br		% N		% S		% Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\begin{matrix} HC=CH \\ \\ ClC=CH \end{matrix}$	71,6	225	$C_6H_{14}S_2N_4Br_2$	44,01	43,65	15,36	15,30	17,89	17,51	—	—
$\begin{matrix} ClC=CH \\ \\ CH_3C=CH \end{matrix}$	80,1	203*	$C_6H_{13}S_2N_4Br_2Cl$	40,01	39,89	14,19	13,98	16,64	16,01	9,40	8,85
$\begin{matrix} CH_3C=CH \\ \\ \text{бензол} \end{matrix}$	56,6	198—200	$C_7H_{16}S_2N_4Br_2$	42,51	42,04	14,96	14,73	17,55	16,84	—	—
$\begin{matrix} \text{бензол} \\ \\ \text{бензол} \end{matrix}$	76,0	—	$C_{10}H_{18}S_2N_4Br_2$	39,27	38,40	13,42	13,46	15,75	15,38	—	—

* По данным патента [8] т. пл. 204—205°.

2-Бутен- и о-ксилол- ω,ω' -дисульфохлориды. Так как хлорирование в водной среде бромистоводородных солей S-производных изотиомочевинны приводит к образованию смеси сульфохлорида и сульфобромида [4], полученные нами бромистоводородные соли были превращены в азотнокислые взаимодействием их концентрированных водных растворов с рассчитанным количеством 10%-ного водного раствора азотнокислого серебра. Осадок AgBr отфильтровывался, и через фильтрат пропускался ток хлора при охлаждении льдом до постоянного желтого окрашивания. Осадок дисульфохлорида перекристаллизовывался из петролейного эфира.

2-Хлор-2-бутендисульфохлорид-1,4 получается с лучшим выходом через сернокислую соль S-производного изотиомочевинны. Смесь 20 г бромистоводородной соли 2-хлор-2-бутен-S,S-бис-изотиомочевинны и 12,2 г 40% серной кислоты нагревалась на водяной бане в течение двух часов. Вес осадка сернокислой соли — 15 г, т. пл. 210° . Найдено %: S 27,7; N 16,52. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClS}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Вычислено %: S 28,50; N 16,60.

Суспензия 15 г сернокислой соли в 650 мл воды хлорировалась при энергичном перемешивании и охлаждении льдом до постоянного желтого окрашивания. Дисульфохлорид отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе.

Выходы и характеристика синтезированных дисульфохлоридов приведены в таблице 2.

Таблица 2

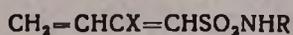
R	Выход в %	Т. пл. в $^\circ\text{C}$	Молекулярная формула	$\text{R}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl})_2$			
				% S		% Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
$\text{HC}=\text{CH}$	80,0	97	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	24,83	25,34	27,67	28,02
$\text{ClC}=\text{CH}$	54,7	87—89	$\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_3$	22,30	22,22	36,92	36,86
$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$	65,0	74—76	$\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	24,18	24,01	25,90	26,55
	93,5	112	$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	20,40	21,15	23,08	23,39

Взаимодействие бутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и аминами. Через охлажденный льдом бензольный раствор 0,01 моля дисульфохлорида пропускался сухой аммиак до полного насыщения. Реакционная смесь оставлялась сутки при комнатной температуре, после чего отфильтровывалась от осадка хлористого аммония. Сульфамид выделялся после выпаривания фильтрата до малого объема.

Аналогично велась реакция с диэтиламино (на примере 2-хлорбу-тендисульфохлорида-1,4). Молярное соотношение — дисульфохлорид : амин — 1 : 4. Однако выделить чистый продукт реакции не удалось.

Реакция с ароматическими аминами (анилин, *п*-анизидин, α - и β -нафтиламин) велась в условиях, описанных для этандисульфохлорида-1,2 [1, 2]. К раствору 0,01 моля дисульфохлорида в 50 мл бензола прибавлялся раствор 0,03 моля амина в 10—20 мл бензола. При этом наблюдалось значительное разогревание, выпадение объемистого осадка и выделение SO_2 . Последнее обнаруживалось по запаху и обесцвечиванию раствора йода (более наглядно, чем в случае аммиака и диэтиламина, которые, по-видимому, более прочно связывают SO_2). Для завершения реакции реакционная смесь нагревалась непродолжительное время до кипения, после чего отфильтровывалась от соли амина и фильтрат выпаривался. Остаток растворялся в 5%-ном растворе едкого натра. Щелочной раствор экстрагировался эфиром и подкислялся разбавленной соляной кислотой; выпавший при этом сульфамид в виде кристаллической или пастообразной массы очищался пересаживанием из ацетонового раствора; в большинстве случаев эта очистка была затруднительна. Выходы и характеристика сульфамидов приведены в таблице 3.

Таблица 3



X	R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	% N		% S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	66,6	—	$C_4H_7NO_2S$	9,92	10,52	—	—
H	C_6H_5	55,0	—	$C_{10}H_{11}NO_2S$	6,35	6,69	15,73	15,31
H	$4-(CH_2O)C_6H_4$	60,9	—	$C_{11}H_{13}NO_3S$	6,50	5,85	—	—
H	$\beta-C_{10}H_7$	53,6	—	$C_{14}H_{13}NO_2S$	4,92	5,40	—	—
H	$\alpha-C_{10}H_7$	46,4	120	$C_{14}H_{13}NO_2S$	5,81	5,40	—	—
Cl	$\alpha-C_{10}H_7$	34,2	98—100	$C_{14}H_{12}ClNO_2S$	3,75	4,77	—	—
Cl	C_6H_5	57,6	—	$C_{10}H_{10}ClNO_2S$	6,63	5,74	12,95	12,14
CH_3	H	73,4	60—62	$C_5H_9NO_2S$	9,11	9,52	—	—
CH_3	$4-(CH_2O)C_6H_4$	50,0	—	$C_{12}H_{15}NO_3S$	5,38	5,53	12,22	12,66
CH_3	$\beta-C_{10}H_7$	78,6	—	$C_{15}H_{15}NO_2S$	5,06	5,12	12,13	11,71
CH_3	$\alpha-C_{10}H_7$	71,4	85	$C_{15}H_{15}NO_2S$	5,20	5,12	12,13	11,71

Дианилид о-ксилол- ω, ω' -дисульфокислоты. Раствор 1,5 г о-ксилол- ω, ω' -дисульфохлорида (0,005 моля) и 1,3 г анилина (0,015 моля) в 30 мл бензола кипятился на водяной бане в течение 30 минут; выделения SO_2 не наблюдалось. Реакционная смесь отфильтрована; остаток после удаления бензола растворен в 5%-ном водном растворе едкого натра, анилид осажден разбавленной соляной кислотой. Выход

1,7 г (85%), т. пл. 152° (из бензола). Найдено %: N 6,79; S 14,97. $C_{20}H_{20}S_2O_1N_2$. Вычислено %: N 6,71; S 15,38.

Дифениловый эфир о-ксилол- ω,ω' -дисульфокислоты. К раствору 1,8 г фенола в 8 г 10%-ного водного раствора едкого натра прибавлено 1,5 г о-ксилол- ω,ω' -дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 6 часов. Кристаллический осадок промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился на воздухе. Вес 1,1 г (55%), т. пл. 75–77°. Найдено %: S 15,76. $C_{20}H_{18}S_2O_6$. Вычислено %: S 15,31.

Попытка конденсации 1,2-этан- и 1,4-бутен-2-дисульфохлоридов с фенолами в присутствии щелочи. В качестве примера приводится описание опыта взаимодействия 2-метил-2-бутендисульфохлорида-1,4 с едким натром в присутствии и отсутствии фенола.

К раствору 1,8 г фенола в 8 г 10%-ного водного раствора едкого натра прибавлено 2,7 г дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов, после чего подкислялась соляной кислотой и экстрагировалась эфиром. После удаления эфира осталось кристаллическое вещество, растворимое в щелочи (фенол). Водный слой выпаривался досуха. Остаток экстрагировался абсолютным этанолом. После удаления этанола получено 0,7 г бесцветного кристаллического вещества, растворимого в воде, не плавящегося и темнеющего при нагревании (соль сульфокислоты). Найдено %: S 18,11; 18,54. $C_5H_7SO_3Na$. Вычислено %: S 18,82.

Смесь 2,7 г дисульфохлорида и 1,2 г 10%-ного водного раствора едкого натра перемешивалась при комнатной температуре в течение 6 часов; при этом дисульфохлорид полностью перешел в раствор. Прибавлением воды его объем был доведен до 250 мл. К 5 мл этого раствора прибавлено 50 мл 0,01 н водного раствора йода, подкисленного соляной кислотой. Для титрования не вошедшего в реакцию йода израсходован 31 мл 0,01 н $Na_2S_2O_3$. Таким образом, общий расход 0,01 н йода для связывания SO_2 составляет $19 \times 50 = 950$ мл, что соответствует 0,304 г SO_2 . Количество SO_2 , соответствующее выделению одного моля SO_2 из одного моля дисульфохлорида, 0,32 г.

Из оставшегося раствора продукта реакции выделено вещество, по всем свойствам сходное с вышеописанным (% S 19,25; 18,86).

ԴԻՍՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

III. Բուտեն-2-1,4-դիսուլֆոքլորիդների փոխազդեցությանը ամոնիակի և ամինների հետ

Հ. Ց. Շասյան, Է. Օ. Հովհաննիսյան, Ս. Վ. Մուսեղյան և Է. Լ. Մասյան

Ա մ փ ո փ ու ի մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ բուտեն-2-, 2-մեթիլբուտեն-2- և 2-քլորբուտեն-2-1,4-դիսուլֆոքլորիդները ամոնիակի և ամինների հետ փոխազդելիս տեղի է ունենում, ինչպես էթանդիսուլֆոքլորիդ-1,2-ի դեպքում, SO_2 -ի և HCl -ի անջատում և գոյանում են զուգորդված կրկնակի կապերով մոնոսուլֆամիդներ:

Այս վիճակագրային մի դեպք է, ըստ որում HCl -ի անջատումը նախորդում է SO_2 -ի անջատմանը: Այդ հաստատվում է նրանով, որ 2-բուտեն-1,4-դիսուլֆոքլորիդներին համանման, բայց HCl անջատելու անընդունակ օ-քսիլոլ- ω , ω' -դիսուլֆոքլորիդը նորմալ կերպով ռեակցիայի մեջ է մտնում անիլինի և ֆենոլի հետ, առաջացնելով համապատասխան դիսուլֆոմիացու-թյունները:

Ելնելով վերոհիշյալ տվյալներից, փորձեր են ք կատարել ստանալու վինիլ- և բուտադիենիլսուլֆոէսթերները՝ ֆենոլների հետ փոխազդելով 1,2-էթան- և 1,4-բուտեն-2-դիսուլֆոքլորիդները երրորդային ամինների (պիրիդին, խինոլին, դիէթիլանիլին) և անօրգանական հիմքերի (NaOH , KOH , K_2CO_3 , CH_3ONa) ներկայությամբ: Այդ փորձերը սպասվող արդյունքներ չեն տվել՝ ֆենոլը ռեակցիայի մեջ չի մտնում, իսկ դիսուլֆոքլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում հիմքի հետ, անջատելով SO_2 :

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Autenrieth, P. Rudolph, Ber., 34, 3467 (1901); W. Autenrieth, J. Koburger, Ber., 36, 3626 (1903).
2. Գ. Դ. Եսայն, Զ. Ե. Օգանեսյան, ДАН АрмССР, 23, 111 (1961).
3. J. Lichtenberger, P. Tritisch, Bull. soc. chim. France, 1961, 363; Գ. Դ. Եսայն, Զ. Ե. Օգանեսյան, Զ. Լ. Ասոյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 339 (1954).
4. J. B. Johnson, J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc., 58, 1348 (1936).
5. I. Tiele, Lieb. Ann., 308, 339 (1899).
6. В. О. Бабаян, ДАН АрмССР, 19, 41 (1954).
7. W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 53, 5 (1888).
8. L. W. Clepence, M. T. Leffler, пат. США 545.875; [С. А. 46, 3073 (1952)].