

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ

IV. СИНТЕЗ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ АЛКАНДИСУЛЬФОКИСЛОТ

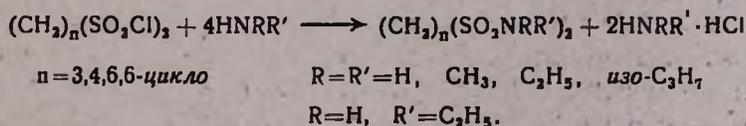
Э. Е. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Взаимодействием ряда α,ω -алкандисульфохлоридов с аммиаком, алифатическими аминами, гидразином и фенилгидразином синтезированы соответствующие дисульфамиды и дисульфогидразиды.

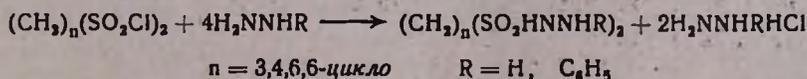
Изучению реакции алкандисульфохлоридов с аммиаком, алифатическими аминами и гидразинами посвящены относительно немногочисленные исследования.

Было показано, что при взаимодействии α,β -алкандисульфохлоридов с аммиаком и аминами отщепляются SO_2 и HCl и образуются винилсульфамиды [1]. Остальные алкандисульфохлориды в тех условиях превращаются в дисульфамиды. Так, взаимодействием 1,3-пропан- и других α,ω -дисульфохлоридов с аммиаком [2] и с метиламином [3] в бензоле синтезированы соответствующие дисульфамиды. Взаимодействием метандисульфохлорида с фенилгидразином получен метандисульфофенилгидразид [4].

Взаимодействием 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридов с аммиаком, алифатическими аминами, гидразином и фенилгидразином нами получен ряд неописанных в литературе диамидов и дигидразидов алкандисульфокислот. Показано, что незамещенные дисульфамиды и их N,N,N',N' -тетраметилпроизводные можно получить с удовлетворительными выходами как в безводной, так и в водной среде. Остальные алкандисульфамиды (N,N -диэтил-, N,N,N',N' -тетраэтилтетраизопропил-) получены в среде эфира или бензола; их выходы невелики:



Дисульфогидразиды получены аналогично дисульфогидразиду метандисульфокислоты [4]—взаимодействием дисульфохлоридов с избытком гидразина (фенилгидразина) в эфире:



Продукты поликонденсации или циклический гидразид в условиях наших опытов не были обнаружены.

Экспериментальная часть

Исходные дисульфохлориды получены описанными нами ранее способами: 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гександисульфохлориды — хлорированием в водной среде соответствующих S-производных изотиомочевины [5], 1,4-циклогександисульфохлорид — сульфохлорированием циклогексана [6].

Взаимодействие дисульфохлоридов с аммиаком. а) Смесь 0,005 моля дисульфохлорида и 10 мл 25%-ного водного раствора аммиака при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение двух часов. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался на воздухе.

б) Через раствор 0,005 моля дисульфохлорида в 50 мл эфира при охлаждении льдом пропускался сухой аммиак до насыщения. Образовавшийся осадок отфильтровывался, обрабатывался водой для удаления хлористого аммония и высушивался на воздухе. В эфирном фильтрате содержалось лишь незначительное количество дисульфамида.

Взаимодействие дисульфохлоридов с аминами. а) Смесь 0,005 моля дисульфохлорида и 10 мл 22%-ного водного раствора диметиламина кипятилась с обратным холодильником в течение двух часов. После охлаждения осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался на воздухе.

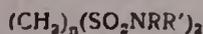
б) Раствор 0,05 моля дисульфохлорида и 0,02 моля амина в 50 мл эфира кипятился в течение 4 часов (в случае диметиламина бензольный раствор дисульфохлорида насыщался амином при охлаждении льдом, после чего нагревался в указанных условиях). Образовавшийся осадок отфильтровывался, несколько раз промывался водой для удаления хлористоводородной соли амина и высушивался на воздухе.

Все синтезированные диамиды — кристаллические вещества; они очищались промывкой петролейным эфиром; их выходы и характеристика приведены в таблице 1.

Взаимодействие дисульфохлоридов с гидразином и фенилгидразином. Раствор 0,005 моля дисульфохлорида и 0,02 моля гидразина (фенилгидразина) в 100 мл эфира оставлялся при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего осадок отфильтровывался, промывался водой и перекристаллизовывался из этанола. Одинаковые результаты получались при кипячении реакционной смеси в течение 2—3 часов.

Выходы и характеристика синтезированных гидразидов приведены в таблице 2.

Таблица 1



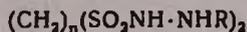
п	R	R'	Выход в %		Т. пл. °C	Молекулярная формула	% N		% S	
			в эфире (бензоле)	в водной среде			найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	H	H	67,0	—	165—167*	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	—	—	—	—
4	H	H	60,0	64,8	176—177**	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	—	—	—	—
6	H	H	—	83,3	174—175	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	11,22	11,46	26,51	26,24
6-цикло	H	H	—	58,3	275***	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	11,34	11,56	26,70	26,47
4	CH_3	CH_3	—	66,0	145—147	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,14	10,21	23,30	23,45
6	CH_3	CH_3	—	52,0	168—170	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,18	9,32	—	—
6-цикло	CH_3	CH_3	—	64,3	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,00	9,35	—	—
4	H	C_2H_5	37,0	—	145	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	10,86	10,27	—	—
3	C_2H_5	C_2H_5	37,5	—	42	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	9,50	8,91	—	—
4	C_2H_5	C_2H_5	17,7	—	78	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	8,76	8,52	20,22	19,52
4	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>изо</i> - C_3H_7	15,7	—	92	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$	6,70	7,29	—	—

* По литературным данным т. пл. 172,5—174,5° [2].

** По литературным данным т. пл. 179,5—180,5° [2].

*** По данным патента [7] т. пл. 275°.

Таблица 2



п	R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	% N		% S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	H	100	122	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	24,53	24,12	28,10	27,60
4	H	52,8	144	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	22,25	22,75	26,10	26,11
3	C_6H_5	78,9	143—144	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	13,77	14,59	—	—
4	C_6H_5	64,1	165	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	14,02	14,31	15,64	16,37
6	C_6H_5	70,4	170	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	12,70	13,13	15,33	15,03
6-цикло	C_6H_5	50,0	126—128	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$	—	—	15,60	15,10

ԴԻՍՈՒԼՅՈՒՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

IV. ԱԼԿԱԼԻՍՈՒԼՅՈՒՄՆԵՐԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Ե. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ալկանդիսուլֆոքլորիդների ռևալցիաները ամոնիակի, ալիֆատիկ ամինների և հիդրազինների հետ համեմատաբար քիչ են ուսումնասիրված: Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել այդ ռևալցիաների օպտիմալ պայմանները ալկանդիսուլֆամիդներ և դիսուլֆոհիդրազիդներ ստանալու համար և սինթեզել այդ շարքերի նոր ներկայացուցիչներ, որոնք կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ֆունգիցիդներ և բակտերիցիդներ:

Աշխատանքում օգտագործվել են 1,3-պրոպան-, 1,4-բուտան-, 1,6-հեքսան-, 1,4-ցիկլոհեքսանդիսուլֆոքլորիդները: Ամոնիակի, ալիֆատիկ ամինների (դիմեթիլ-, էթիլ-, դեէթիլ-, դիզոպրոպիլ-), հիդրազինի և ֆենիլհիդրազինի հետ նրանց փոխազդեցությամբ ստացել ենք համապատասխան դիսուլֆամիդները և դիսուլֆոհիդրազիդները:

Ցույց է տրված, որ չտեղակալված ալկանդիսուլֆամիդներ և N,N,N',N'-տետրամեթիլդիսուլֆամիդներ կարելի է ստանալ ինչպես անջուր (Լթեր, բենզոլ), այնպես էլ ջրային միջավայրում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Autenrieth, P. Rudolph, Ber., 34, 3467 (1901); W. Autenrieth, J. Coburger, Ber. 36, 3626 (1903).
2. Y. W. Griffin, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1952, 3334.
3. T. P. Johnston, C. L. Russner, L. B. Holm, J. Org. Chem., 25, 399 (1960).
4. G. Schroeter, Lieb. Ann., 418, 161 (1919).
5. Գ. Դ. Եսայան, Յ. Ե. Օգանեսյան, Յ. Լ. Ասոյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 339 (1964).
6. Ս. Գ. Ազբալյան, Գ. Դ. Եսայան, Ս. Օ. Մագակյան, А. Օ. Միսայան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 69 (1964).
7. Пат. США 2, 174, 506, 2, 174, 509 (1939) [С. 1, 1748, 1940].