

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУII. РЕАКЦИИ БРОММАЛЕИНОВОГО, ДИБРОММАЛЕИНОВОГО
И МЕТИЛМАЛЕИНОВОГО ГИДРАЗИДОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ
НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

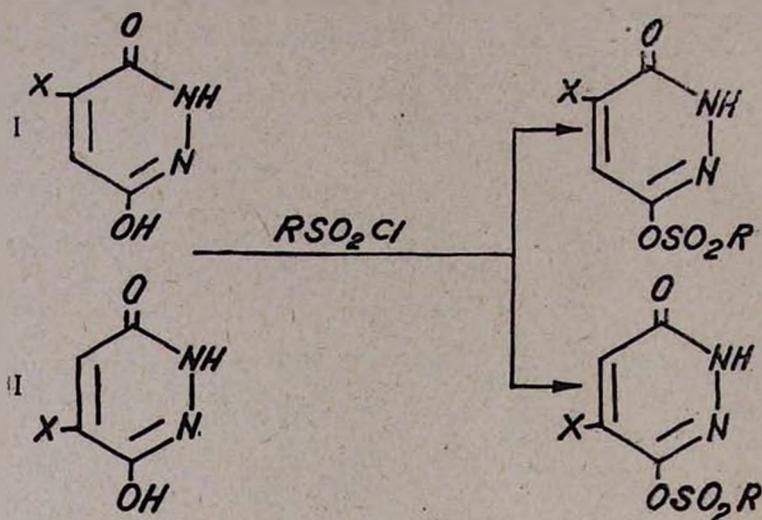
Изучено взаимодействие хлорангидридов некоторых сульфокислот с броммалеиновым, диброммалеиновым и метилмалеиновым гидразидами в щелочной среде. Показано, что последние вступают в реакцию в енольной форме, с образованием 2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазиниловых, 2,3-дигидро-3-кето-4,5-дибром-6-пиридазиниловых и 2,3-дигидро-3-кето-4-метил-6-пиридазиниловых эфиров сульфокислот.

В предыдущем сообщении было показано, что при взаимодействии различных сульфохлоридов с гетероциклическими соединениями, содержащими енолизирующую карбонильную группу в щелочной среде — малеиновым и фенилмалеиновым гидразидами — последние вступают в реакцию в енольной форме, с образованием 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинилового и 2,3-дигидро-2-фенил-3-кето-6-пиридазинилового эфиров сульфокислот соответственно, т. е. продуктов моно-О-ацилирования [1].

В настоящей работе преследовалась цель изучить влияние различных заместителей при двойной связи в молекуле гидразида на течение реакции гидразидов с сульфохлоридами. Образование сульфозэфиров было доказано элементарным анализом, данными ИК спектроскопии. Щелочным гидролизом показано, что реакция идет с образованием продуктов О-ацилирования. Спектральный анализ проведен на примере продукта конденсации *n*-толуолсульфохлорида с метилмалеиновым гидразидом.

В случае бром- и метилмалеиновых гидразидов енолизация может иметь место в α или γ -положении к заместителю.

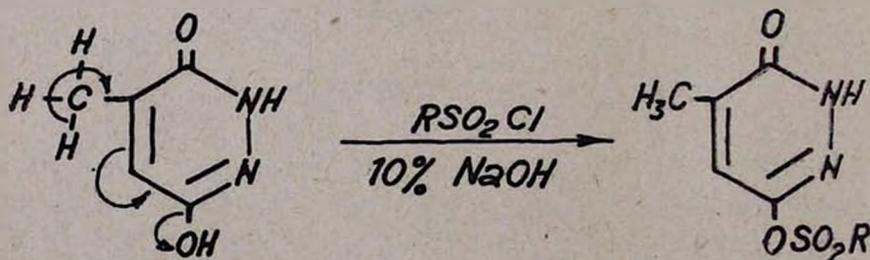
Известно, что в щелочной среде электроотрицательные группы в α -положении к карбонилу (например: атомы галогенов) способствуют енолизации, электроположительные (алкил, алкокси...) препятствуют [2]. Следовательно, нужно полагать, что в случае $X = Br$ имеем строение, соответствующее II, а в случае $X = CH_3$ — I.



R = алкил, арил, аралкил.

На примере малеинового гидразида спектроскопическими измерениями показано, что степень енолизации циклических гидразидов настолько велика, что они и в кристаллическом состоянии существуют предпочтительно в оксипиридиновой форме [3]. Поэтому реакцию енольных форм циклических гидразидов с хлорангидридами сульфокислот можно рассматривать как частный случай реакции алкохолиза сульфохлоридов спиртами [4], являющейся реакцией нуклеофильного замещения (SN2). Таким образом, скорость и течение реакции циклических гидразидов с сульфохлоридами, в основном, будут определяться нуклеофильностью кислорода.

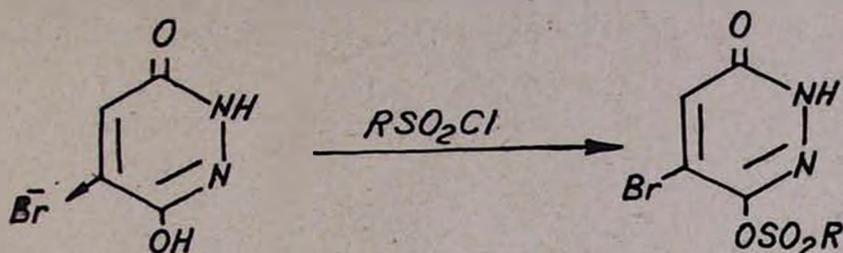
Вследствие электронодонорных свойств метильной группы нуклеофильность кислорода β -гидроксисила енола метилмалеинового гидразида должна быть выше, чем в случае малеинового гидразида. Действительно, наши опыты показали, что с метилмалеиновым гидразидом реакция протекает значительно быстрее и с лучшими выходами, чем с гидразидом малеиновой кислоты, с образованием соответствующих эфиров.



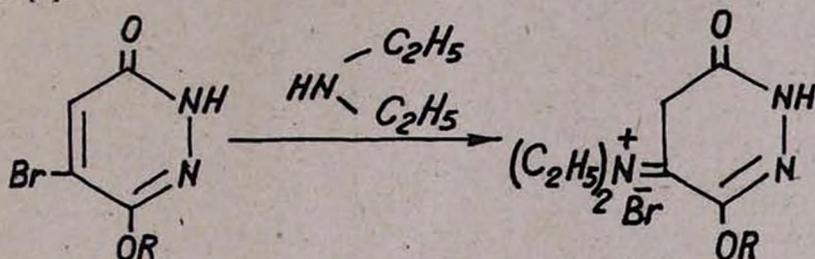
R = $n-C_4H_9$, $iso-C_3H_7$, C_6H_5 , $C_6H_5CH_2$, $CH_3C_6H_4$, ClC_6H_4 .

Ацилирование броммалеинового гидразида происходит во много раз медленнее, чем гидразидов малеиновой и метилмалеиновой кис-

лот, что можно объяснить отрицательным индукционным влиянием атома брома, находящегося в α -положении к гидроксильной группе, снижающим нуклеофильность кислорода.

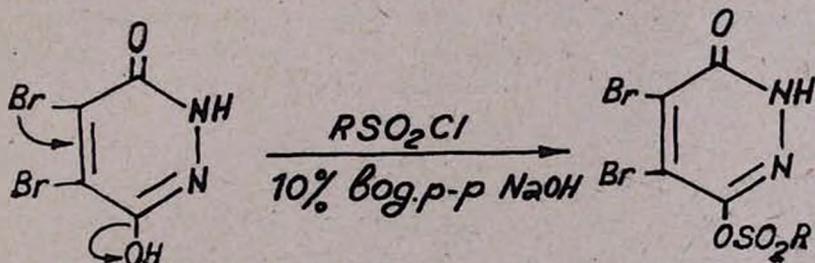


Подтверждением того, что бром в молекуле броммалеинового гидразида занимает α -положение по отношению к оксигруппе, является тот факт, что гидразид и сульфозэфиры, синтезированные из него, легко взаимодействуют с диэтиламино подобно β -хлоркетонам [5].



R=H, C₆H₅SO₂.

Повышенную активность диброммалеинового гидразида, наблюдавшуюся нами при ацилировании, легко объяснить эффектом сопряжения второго атома брома.



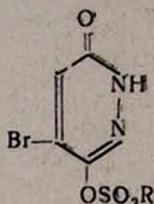
Экспериментальная часть

Броммалеиновый, диброммалеиновый и цитраконовый гидразиды получены взаимодействием соответствующих ангидридов с гидразин-сульфатом в водной среде.

Взаимодействие сульфохлоридов с гидразидом броммалеиновой кислоты. Смесь 4,8 г (0,025 моля) броммалеинового гидразида и

0,025 моля сульфохлорида в 10 мл 10%-ного водного раствора едкого натра кипятили при перемешивании в течение 30 часов. По окончании реакции осадок отфильтровывали, промывали водой. Кристаллы светло-коричневого цвета, перекристаллизовывали из водного спирта. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1



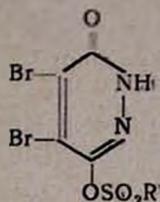
R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				S		N		Br	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
n-C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₁ O ₄ N ₂ BrS	77	215	10,00	10,28	9,25	9,00	26,00	25,72
изо-C ₃ H ₁₁	C ₉ H ₁₃ O ₄ N ₂ BrS	59	230	9,62	9,84	8,38	8,61	24,93	24,65
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₇ O ₄ N ₂ BrS	57	202	9,54	9,90	8,72	8,45	24,70	24,16
C ₆ H ₅ CH ₃	C ₁₁ H ₉ O ₄ N ₂ BrS	59	228	9,00	9,27	8,04	8,11	22,60	23,21
CH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₁ H ₉ O ₄ N ₂ BrS	60	220	8,88	9,27	8,56	8,11	23,38	23,21
ClC ₆ H ₄	C ₁₀ H ₈ O ₄ BrClN ₂ S	76	153	6,89	7,19	6,65	6,27	35,60	35,90

Взаимодействие сульфохлоридов с диброммалеиновым гидразидом. Смесь 0,025 моля сульфохлорида, 6,6 г диброммалеинового гидразида в 10 мл 10%-ного водного раствора едкого натра перемешивалась при умеренном кипячении в течение 10—12 часов. Продукт реакции — кристаллы коричневого цвета, обрабатывали как в предыдущем случае. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 2.

Взаимодействие сульфохлоридов с цитраконовым гидразидом. Смесь 0,05 моля сульфохлорида и 6,3 г (0,05 моля) цитраконового гидразида в 20 мл 10%-ного водного раствора едкого натра кипятили в течение 10—12 часов. Получались бесцветные кристаллы, которые очищались перекристаллизацией из спирта. Выходы и характеристика полученных эфиров приведены в таблице 3.

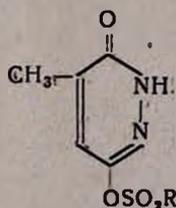
Гидролиз 2,3-дигидро-5-бром-3-кето-6-пиридазинилового эфира бензолсульфоокислоты. Смесь 1,3 г эфира бензолсульфоокислоты и 0,3 г едкого кали в 10 мл абсолютного этанола кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Осадок отфильтровали. Кристаллы представляют собой калиевую соль бензолсульфоокислоты (растворимы в воде, не плавятся до 300°). Выход соли 1 г (теоретическое коли-

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %							
				S		N		Br		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
n-C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₀ Br ₂ O ₄ N ₂ S	86	141	8,20	8,20	7,25	7,20	40,85	41,00	—	—
изо-C ₅ H ₁₁	C ₉ H ₁₂ Br ₂ O ₄ N ₂ S	64	121	7,61	7,92	7,30	6,93	39,56	39,61	—	—
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₈ Br ₂ O ₄ N ₂ S	89	115	7,44	7,80	6,53	6,83	42,00	42,32	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₁ H ₈ Br ₂ O ₄ N ₂ S	76	228	7,34	7,54	6,64	6,59	37,92	37,72	—	—
CH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₁ H ₈ Br ₂ O ₄ N ₂ S	87	79	8,00	7,54	6,30	6,59	37,52	37,72	—	—
ClC ₆ H ₄	C ₉ H ₅ Br ₂ O ₄ ClN ₂ S	76	133	6,79	7,19	6,37	6,27	35,60	35,93	8,30	7,92

Таблица 3



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				S		N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
n-C ₄ H ₉	C ₉ H ₁₄ O ₄ N ₂ S	64	55	13,10	13,11	10,71	11,46	—	—
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ N ₂ S	65	65	12,60	12,35	11,04	10,82	—	—
C ₆ H ₅	C ₁₁ H ₁₀ O ₄ N ₂ S	83	143	12,43	12,03	10,57	10,52	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ N ₂ S	75	155	11,07	11,47	10,06	10,00	—	—
CH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ N ₂ S	72	200	11,15	11,47	10,35	10,00	—	—
ClC ₆ H ₄	C ₁₁ H ₉ O ₄ ClN ₂ S	98	147	10,25	10,06	8,88	9,01	11,90	11,80

чество 1,2 г). Фильтрат упарили; осели кристаллы, по температуре плавления (249°) соответствующие броммалеиновому гидразиду.

Взаимодействие броммалеинового гидразида с диэтиламино.
К 1,2 г (0,01 моля) броммалеинового гидразида прибавили по каплям 2,2 г (0,03 моля) диэтиламина при комнатной температуре. При кратковременном нагревании на водяной бане осадок растворился, а при

охлаждении осели бесцветные кристаллы. Продукт реакции отфильтрован, промыт абсолютным этанолом, высушен в вакуум-эксикаторе. Выход 2,15 г, т. пл. 45—47°. Найдено %: Br 29,71. $C_8H_{13}BrN_3O_2$. Вычислено %: Br 30,41.

Взаимодействие 2,3-дигидро-5-бром-3-кето-6-пиридазинилового эфира бензолсульфонокислоты с диэтиламиноом. Из 1,9 г бензолсульфопроизводного броммалеинового гидразида получили 1,8 г белых кристаллов соответствующего диэтилиммоний производного с температурой плавления 38—40°. Найдено %: Br 20,32. $C_{14}H_{16}BrN_3O_4S$. Вычислено %: Br 19,64.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 17 V 1967

ԷՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՐՈՆԻՆԷ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՎՆԵՐԸ

II. ԲՐՈՄՄԱԼԻԵՆԱԹԲՎԻ, ԴԻԲՐՈՄՄԱԼԻԵՆԱԹԲՎԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՄԱԼԻԵՆԱԹԲՎԻ ՀԻՌՐԱԶԻՂՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՎՆԵՐԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՒՂՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՈՐԱՆՀԻՂԻՂՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԳԱՂՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱՅԱՆ Ե Հ. Յ. ՆՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ք ն փ ո լ է

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է սուլֆոթթուների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությունը բրոմմալեինաթթվի, դիբրոմմալեինաթթվի և մեթիլմալեինաթթվի հիդրազիդների հետ հիմնալին միջավայրում:

Ցույց է տրված, որ ինչպես նախորդ հաղորդման մեջ նկարագրված մալեինաթթվի և N-ֆենիլմալեինաթթվի հիդրազիդների դեպքում նշված մալեինաթթվի հիդրազիդները այդ ռեակցիային մասնակցում են որպես մոնոէնոլ, առաջացնելով համապատասխանաբար 2,3-դիհիդրո-3-կետո-5-բրոմ-6-պիրիդազինիլային, 2,3-դիհիդրո-3-կետո-4,5-դիբրոմ-6-պիրիդազինիլային և 2,3-դիհիդրո-3-կետո-4-մեթիլ-6-պիրիդազինիլային էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есяян, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967).
2. Т. Н. Темникова, „Курс теоретических основ органической химии“, Ленинград, стр. 552 (1962).
3. J. Druey, K. Meter, K. Eichenberger, Helv. Chim. Acta, 37, 121 (1954).
4. К. А. Зайц, В. Д. Ляшенко, ЖОХ, 3750 (1960).
5. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991.
6. Ю. А. Баксаков, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 24, 1216 (1954).