

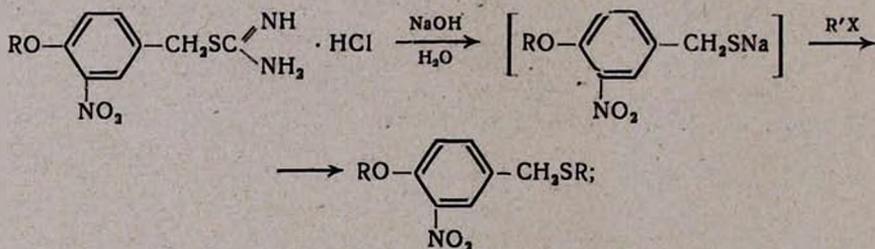
ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- И 3-НИТРО-4-МЕТОКСИ-
 БЕНЗИЛХЛОРИДОВ

III. СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН и Г. Е. ГРИГОРЯН

Синтезированы 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилалкил-(аралкил, алкенил)-сульфиды взаимодействием соответствующих S-бензилизотиомочевин с галогеносоединениями в присутствии щелочи.

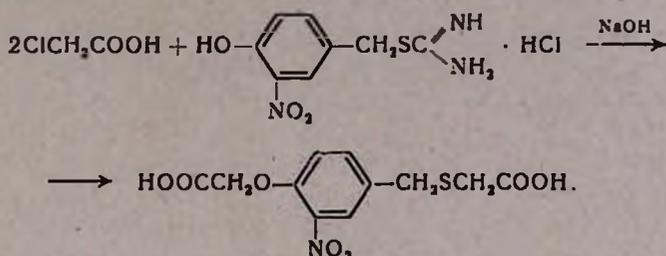
В продолжение исследований по получению многофункциональных соединений на базе продуктов хлорметилирования *o*-нитрофенола и *o*-нитроанизола показано, что ранее синтезированные S-(3-нитро-4-оксибензил)- и S-(3-нитро-4-метоксибензил)-изотиомочевины [1] реагируют с галогеносоединениями в присутствии щелочи, образуя соответствующие сульфиды. Следует полагать, что промежуточно образуется меркаптит, который реагирует с галогенным соединением.



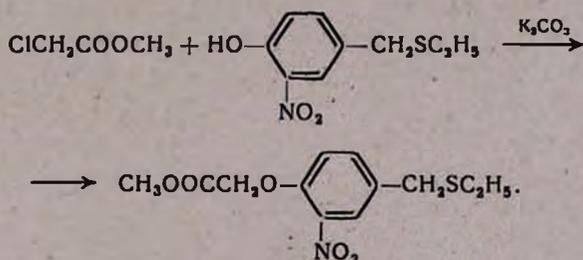
R=H, CH₃; R'=алкил, алкенил, аралкил.

В случае S-(3-нитро-5-метоксибензил)-изотиомочевины эта реакция протекает гладко с различными галогеносоединениями — йодистый метил, хлоруксусная кислота, бромистый этил, йодистый пропил, бромистый изоамил, хлористый бензил, бромистый аллил, 3-нитро-4-метоксибензилхлорид, 1,3-дихлорбутен-2. Сложнее протекает реакция упомянутых галогеносоединений с S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевинной, так как промежуточный оксимеркаптит может вступать в реакцию как по S—Na, так и по O—Na связи. Соответствующие сульфиды могли быть получены только с некоторыми из вышеупомянутых хлоридов и их выходы относительно низки. Однако, как и следовало ожидать, реакция по S—Na связи протекает значительно легче, чем по O—Na и даже при применении большого избытка галогеносоединения соответствующие ароксисульфиды не могли быть получены со значительным выходом и выделены в чистом виде, за

исключением 2-нитро-4-карбоксиметилтиометилфенилуксусной кислоты:



На примере взаимодействия 3-нитро-4-оксibenзилэтилсульфида с метиловым эфиром хлоруксусной кислоты в условиях проведения аналогичной реакции с 3-нитро-4-оксibenзилдиэтиламино [2] показана возможность получения этим путем 2-нитро-4-(алкилтиометил)-феноксиксусных эфиров:



Экспериментальная часть

Исходные S-производные изотиомочевины получены ранее описанным нами способом — взаимодействием 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов с тиомочевинной в спиртовой среде [1].

3-Нитро-4-метоксибензилалкилсульфиды. Для большинства случаев взаимодействия S-(3-нитро-4-метоксибензил)-изотиомочевины с галогеносоединениями были с успехом применены описанные в литературе условия для аналогичного синтеза 2-метокси-5-алкилтиометилбензойных кислот [3]. К раствору 5,6 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-метоксибензил)-изотиомочевины в 20 мл этанола прибавляли 0,03 моля галогеносоединения и в течение 30 минут по каплям — раствор 4 г едкого натра в 50 мл 50%-ного водного этанола. Реакционную смесь кипятили в течение 8—10 часов, затем спирт отгоняли на водяной бане и остаток выливали в стакан, содержащий 15 мл соляной кислоты и 50 г льда. В случае получения жидкого сульфида последний экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали 10%-ным раствором едкого натра, затем водой и сушили над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Кристаллические продукты реакции промывали щелочью, водой и перекристаллизовывали из этанола.

Были следующие отклонения от общего хода синтеза. Йодистый метил, учитывая летучесть его, брался с 100%-ным избытком; в случае 3-нитро-4-метоксибензилхлорида бралась в избытке (50 %) соль S-производного изотиомочевины, т. к. избыток хлорида трудно удалить от образовавшегося сульфида. В случае хлоруксусной кислоты продукт реакции не обрабатывался щелочью, ввиду наличия карбоксильной группы.

Выходы и характеристика полученных 3-нитро-4-метоксибензилалкилсульфидов приведены в таблице 1.

3-Нитро-4-оксибензилалкилсульфиды—получены аналогично метоксипроизводным из 5,2 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевины, с той разницей, что продукт реакции не обрабатывался водной щелочью.

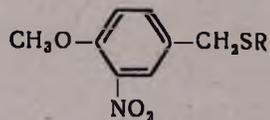
В случае йодистого метила повышению выхода сульфида способствует не только увеличение его избытка (до 400 %), но также избытка щелочи (до 8 г NaOH на 0,02 моля хлористоводородной соли S-производного изотиомочевины). В случае обычного избытка (50%) бромистого этила выгоднее вместо этанола применять метанол—как растворитель для предотвращения потери галоидалкила при кипячении реакционной смеси.

Данные о синтезированных и выделенных в чистом виде 3-нитро-4-оксибензилалкилсульфидов приведены в таблице 2.

2-Нитро-4-карбоксиметилтиометилфеноксуксусная кислота. Реакция велась аналогично получению окси-метоксибензилкарбоксиметилсульфидов с той разницей, что молярное соотношение хлоруксусной кислоты к S-производному тиомочевины бралось 3:1. Так, из 5,2 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевины, 5,7 г (0,06 моля хлоруксусной кислоты и 4 г едкого натра получено 1,2 г (20%) ароксисульфида: т. пл. 63—65° (из этанола). Найдено: % S 9,96, N 5,20. $C_{11}H_{11}O_7SN$. Вычислено: % S 10,62 N 4,65.

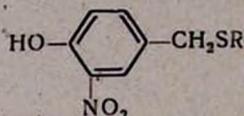
Метиловый эфир 2-нитро-4-этилтиометилфеноксуксусной кислоты. Смесь 2,1 г (0,01 моля) 3-нитро-4-оксибензилэтилсульфида, 2,2 г (0,02 моля) метилового эфира хлоруксусной кислоты, 2,7 г поташа, 0,3 г йодистого калия и 30 мл сухого ацетона кипятилась в течение 20 часов. Реакционная смесь разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался 10%-ным раствором едкого натра, затем водой и высушивался над безводным сернокислым натрием. Остаток после удаления растворителя—полужидкая масса. Выход 2,4 г (84,2%). Найдено %: S 11,26, N 5,76; $C_{13}H_{15}O_5NS$. Вычислено %: S 11,21, N 4,90.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
							найлено	вычислено	N		S	
									найлено	вычислено	найлено	вычислено
CH ₃	92,3	38—40	—	C ₉ H ₁₁ O ₃ SN	—	—	—	—	6,99	6,57	15,00	15,00
CH ₂ COOH	91,4	134	—	C ₁₀ H ₁₁ O ₅ SN	—	—	—	—	5,61	5,45	12,38	12,44
C ₂ H ₅	48,4	—	190—192/9	C ₁₀ H ₁₃ O ₃ SN	1,5770	1,2237	61,47	60,71	6,58	6,17	13,50	14,09
C ₃ H ₇	30,1	—	195—196/9	C ₁₁ H ₁₅ O ₃ SN	1,5699	1,2167	64,97	65,33	6,41	5,80	13,60	13,26
C ₄ H ₉	25,5	—	205—207/9	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ SN	1,5613	1,1737	70,33	69,95	6,06	5,49	13,00	12,53
изо-C ₅ H ₁₁	75,6	—	215/11	C ₁₃ H ₁₉ O ₃ SN	1,5543	1,1543	74,72	74,57	5,62	5,20	11,90	11,82
C ₆ H ₅ CH ₂	44,9	50—52	—	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ SN	—	—	—	—	5,07	4,84	10,90	11,07
	63,2	199—121	—	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ SN ₂	—	—	—	—	7,93	7,68	9,30	8,79
CH ₂ CH=CH ₂	51,0	—	142—144/9	C ₁₁ H ₁₃ O ₃ SN	1,5901	1,2418	64,21	64,86	5,90	5,85	13,30	13,41
CH ₂ CH=CCl—CH ₃	77,9	—	212—215/6	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ SNC1	1,5850	1,3051	73,83	68,38	5,24	4,80	10,97	11,12

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	73,1	45	C ₈ H ₉ O ₃ SN	7,23	7,02	15,70	16,06
CH ₂ COOH	72,9	115	C ₉ H ₉ O ₅ SN	6,36	5,76	13,02	13,15
C ₂ H ₅	59,5	42	C ₉ H ₁₁ O ₃ SN	7,03	6,56	14,44	15,00
C ₆ H ₅ CH ₂	40,0	45—47	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ SN	4,85	5,08	11,45	11,63

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VII 1967

3-ՆԻՏՐՈՎ-4-ՕՔՍԻ- ԵՎ 3-ՆԻՏՐՈՎ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆՉԻԼՔԼՈՐԻԳԵՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

III. ՍՈՒՎՅԻԿՆԵՐԻ ՍԵՆՔԵԶ

Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ, Ա. Հ. ԻԱՐԱՅԱՆ Ե Ղ. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդներից ստացված իզոթիոմիդանյութի համապատասխան S-ածանցյալները հիմքի ներկայությամբ փոխազդելով հալոգենային միացությունների հետ, տալիս են 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլալկիլ(արալկիլ, ալկենիլ)-սուլֆիդներ: Մեթօքսի ածանցյալների հետ ռեակցիան ավելի հեշտ է ընթանում և սուլֆիդներն ստացվում են համեմատաբար ավելի բարձր ելքերով:

3-նիտրո-4-օքսի-բենզիլէթիլսուլֆիդի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ սինթեզված սուլֆիդները քլորթացախաթթվի էսթերների հետ կոդենսվում են, առաջացնելով համապատասխան արօքսիսուլֆիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).
2. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 31, 322 (1968).
3. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 373 (1963).