

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА С СУЛЬФОХЛОРИДАМИ

М. В. ВАСИЛЯН, В. Д. АЗАТЯН, Г. Т. ЕСАЯН и А. А. АГАРОНЯН

Исследовано взаимодействие сульфохлоридов с натриевым алкоголем диметилэтинилкарбинола, а также непосредственно с последним в присутствии едких щелочей или пиридина. Установлено, что при этом вместо ожидаемых сульфозэфиров образуются соли соответствующих сульфокислот. Аналогичны результаты и в случае применения диметилвинил- и диметилэтилкарбинолов. Первично-вторичный диол—1,2-пропиленгликоль нормально образовал дисульфозфир. В отсутствии щелочного реагента диметилэтинилкарбинол под действием сульфохлоридов превращается в смесь ацетиленового, алленового и 1,3-диенового хлорида.

Литературные данные о получении сульфозэфиров насыщенных и ненасыщенных третичных спиртов довольно скудны.

Указывается, что при взаимодействии 1-этинилциклогексанола с *п*-толуолсульфохлоридом в среде пиридина происходит дегидратация карбинола и вместо ожидаемого сульфозэфира образуется гексенилацетилен [1]. *трет*-Бутиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты был получен из *трет*-бромистого бутила и тозилата серебра при низких температурах [2].

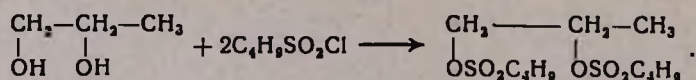
Ранее было показано нами, что симметричные третичные ацетиленовые γ -гликоли [3] и диметилвинилэтинилкарбинол [4] в виде алкоголей натрия легко вступают в реакцию с сульфохлоридами с образованием ожидаемых сульфозэфиров.

Было интересно выяснить поведение ацетиленовых карбинолов при взаимодействии с сульфохлоридами. С этой целью был выбран простейший ацетиленовый третичный спирт — диметилэтинилкарбинол.

При взаимодействии сульфохлоридов с алкоголем карбинола часть сульфохлорида превращалась в натриевую соль сульфокислоты, а часть получалась обратно. Общий метод получения сульфозэфиров — действие сульфохлоридов на спирты в присутствии едких щелочей или пиридина, как и в случае диметилвинилэтинилкарбинола [4], также не дал положительных результатов. Ожидаемые сульфозэфиры не получают и в присутствии едкого кали в среде диэтилового эфира, успешно примененного для получения пропаргиловых эфиров ароматических сульфокислот [5], или в среде ацетонитрила [1], в присутствии водного раствора едкого натра [6], газообразного аммиака [7] и пиридина. В последнем случае из продуктов реакции были выделены водорастворимые кристаллические вещества, по данным элементарного анализа соответствующие пиридиниевым солям сульфокислот $\text{RSO}_2\text{OH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Подобные соединения были получены и при взаимодействии сульфохлоридов с целлюло-

зой в присутствии пиридина [8]. Образование водорастворимых кристаллических соединений было ранее нами обнаружено и при взаимодействии ацетиленовых γ -гликолей (бутин-2-диол-1,4, 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 и 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9) с сульфохлоридами в присутствии пиридина [3]. Строение этих соединений — как сульфозэфиров — не было с достоверностью доказано. В свете вышеприведенных данных становится ясным, что эти вещества также были пиридиновыми солями сульфокислот (т. пл. и другие свойства идентичны).

Ввиду такого результата, для сравнения было интересно выяснить поведение в этой реакции различных спиртов (диметилвинилкарбинола, диметилэтилкарбинола, пропаргилового спирта, пинаконгидрата, пропандиола-1,2) в присутствии пиридина. В случае диметилвинил- и диметилэтилкарбинолов была получена пиридиновая соль сульфокислоты, с пропаргиловым спиртом результаты реакции оказались неоднозначными. Судя по данным элементарного анализа (S, Cl, N), образовавшийся в результате реакции твердый осадок содержал, кроме соли сульфокислоты, также некоторое количество хлористоводородной соли пиридина, свидетельствующей о частичном протекании реакции в сторону образования сульфозфира, который, однако, не мог быть выделен. Последний является основным продуктом реакции в случае пропандиола-1,2:

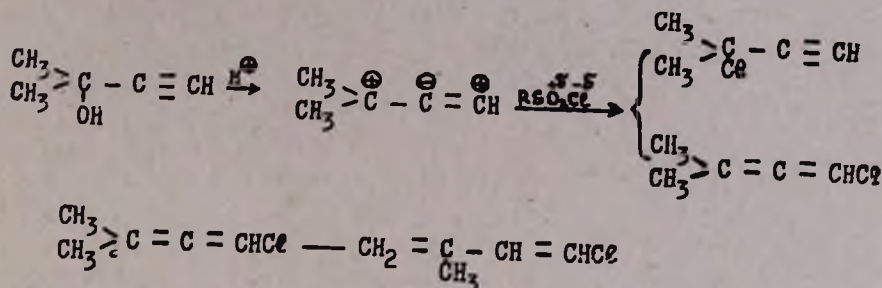


Эти данные говорят о том, что образованию пиридиновых солей сульфокислот способствуют как ацетиленовая связь, так и третичность гидроксила.

В литературе имеются указания на то, что сульфозфиры могут быть получены и взаимодействием сульфохлоридов с избытком спирта в отсутствии щелочного реагента [9]. Применение этого метода в случае диметилэтилкарбинола также не привело к образованию сульфозфира. Продукт реакции по данным элементарного анализа и ИК спектроскопии представлял собою смесь ацетиленового, алленового и 1,3-диенового хлоридов. Образование хлоридов при взаимодействии сульфохлоридов с гидроксилсодержащими соединениями отмечено в литературе [10].

С другой стороны, известно, что хлорид диметилэтилкарбинола в присутствии медного катализатора ($\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$) изомеризуется в 4-хлор-2-метилбутадиен-2,3 и 2-метил-4-хлорбутадиен-1,3 [11].

По данным ряда авторов некоторые превращения ацетиленовых карбинолов в кислой среде обуславливаются образованием карбкатиона [12]. Вероятно, что в нашем случае под влиянием хлористого водорода, сопутствовавшего сульфохлориду, образуется карбкатион, который и вступает в реакцию с атомом галоида сульфохлорида с образованием ацетиленового и алленового хлоридов. Последний в условиях опыта частично изомеризуется в 1,3-диеновый хлорид:



В пользу такого механизма реакции говорит то, что диметилвинил- и диметилэтилкарбинолы при взаимодействии с сульфохлоридами в тех же условиях не образовали хлоридов.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметилэтилкарбинола с сульфохлоридами. А. В присутствии едких щелочей. К раствору 8,4 г (0,1 моля) карбинола в 200 мл абсолютного толуола при перемешивании в течение 1,5 часов прибавлено 2,3 г (0,1 г-ат.) мелко нарезанного натрия. Полученный алколят через капельную воронку прибавлен к 17,7 г (0,1 моля) бензолсульфохлорида. Реакционная смесь прокипчена на водяной бане в течение шести часов, после чего полученный продукт промыт водой, подкисленной соляной кислотой; органический слой просушен над сульфатом магния. Растворитель отогнан в вакууме водоструйного насоса, а остаток подвергнут перегонке в вакууме. Выделена единственная фракция, перегоняющаяся при 127—132°/18 мм (при повторной перегонке—122°/8 мм). Вес 12 г, бензолсульфохлорид (характерный запах, результаты хроматографического и элементарного анализов). После выпаривания водного слоя до малого объема выделены бесцветные кристаллы, не плавящиеся с почернением при нагревании выше 250—260° (натриевая соль бензосульфокислоты).

Аналогичные результаты получены при взаимодействии сульфохлоридов с карбинолом при применении в качестве щелочного реагента порошкообразного едкого кали в эфире или ацетонитриле, водного раствора едкого натра, а также при использовании вместо бензолсульфохлорида алкансульфохлоридов, например, изобутансульфохлорида. В случае применения аммиака в условиях получения эфиров сульфокислот [7] выделены соответствующие сульфамиды.

Б. В присутствии пиридина. 1) С бензолсульфохлоридом. К раствору 4,2 г (0,05 моля) карбинола в 15 мл сухого пиридина при охлаждении льдом и перемешивании прибавлено 8,85 г (0,05 моля) бензолсульфохлорида. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре около суток. Выпавшие кристаллы перекристаллизованы из этанола; т. пл. 115—118°, растворяются в воде. Выход 5,8 г (49,1%). Найдено %: S 12,68; N 6,09 · C₁₁H₁₁SO₃N. Вычислено %: S 13,50; N 5,90.

2. С бензилсульфохлоридом. Аналогично из 9,5 г (0,05 моля) бензилсульфохлорида и 4,2 г (0,05 моля) карбинола получено 3,7 г (29,5%) кристаллов комплекса; т. пл. 118—120°. Найдено %: S 13,65; N 6,10. $C_{12}H_{13}SO_3N$. Вычислено %: S 12,75; N 5,57.

3) С изоамилсульфохлоридом. Аналогично из 8,5 г (0,05 моля) изоамилсульфохлорида и 4,2 г (0,05 моля) карбинола получено 3,6 г комплекса (31,1%); т. пл. 110—115°. Найдено %: N 5,80. $C_{10}H_{17}SO_3N$. Вычислено %: N 5,90.

Взаимодействие диметилвинилкарбинола с бензолсульфохлоридом в присутствии пиридина. В тех же условиях из 4,3 г (0,05 моля) диметилвинилкарбинола, 8,8 г (0,05 моля) бензолсульфохлорида и 16 г пиридина получено 6 г (50,8%) комплекса; т. пл. 115—118°. Смешанная проба с образцом, полученным при взаимодействии диметилэтилкарбинола с бензолсульфохлоридом, не дает депрессии температуры плавления (найденно % N 5,62).

Взаимодействие диметилэтилкарбинола с бензолсульфохлоридом в присутствии пиридина. Аналогично, из 4,4 г (0,05 моля) диметилэтилкарбинола, 8,8 г бензолсульфохлорида и 16 г пиридина получено 8,4 г (71,1%) комплекса с т. пл. 116—118°, идентичного с предыдущим.

Ди(бутансульфозфир) пропандиола-1,2. К раствору 15 г (0,2 моля) пропандиола-1,2 и 31 г пиридина в 20 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом и постоянном перемешивании прибавлено 59 г (0,185 моля) бутансульфохлорида. Реакционная смесь оставлена на два часа, после чего образовавшийся осадок (хлоргидрат пиридина) отфильтрован и фильтрат перегнан в вакууме. Основная фракция перегналась при 217°/4 мм; 45 г (72,20%); n_D^{20} 1,4762, d_4^{20} 1,2000. Найдено MR^D 74,39, % S 20,01. $C_{11}H_{24}O_6S_2$. Вычислено MR^D 72,4, % S 20,25.

Взаимодействие диметилэтилкарбинола с сульфохлоридами в отсутствии щелочи. Смесь 9 г (0,051 моля) бензолсульфохлорида и 27 г (0,3214 моля) диметилэтилкарбинола была оставлена при комнатной температуре до исчезновения запаха сульфохлорида, для чего потребовалось 20 дней. Реакционная смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен над безводным сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Выделена фракция с т. кип. 33°/12 мм, перегнавшаяся при атмосферном давлении в основном при 125—126°; вес 2,6 г; n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,0828. Серы не обнаружено. Найдено %: Cl 32,00. Обнаруженные в ИК спектре частоты характеризуют $C\equiv C\text{H}$ (3300 cm^{-1}), алленовую группировку (1950 cm^{-1}), $=CH_2$ в 1,3-диене (3070, 1580, 1620 cm^{-1}) и гидроксильную группу (3430 cm^{-1}). Эти данные говорят о том, что в изучаемом продукте содержатся в основном хлориды (C_5H_7Cl ; вычислено %: Cl 34,63) — ацетиленовый, алленовый, 1,3-диеновый с примесью исходного карбинола.

Аналогичные результаты получены проведением реакции при нагревании на кипящей водяной бане в течение 6, 12 и 24 часов, а также при применении вместо бензолсульфохлорида изоамилсульфохлорида.

При взаимодействии диметилвинил- и диметилэтилкарбинолов с бензолсульфохлоридом в упомянутых выше условиях среди продуктов реакции не обнаружены фракции, соответствующие хлоридам или эфиру сульфокислоты; выделены лишь смолообразные вещества и часть исходного сульфохлорида.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 VII 1967

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

III. ԴԻՄԵԹԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ՍՈՒԼՖՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Մ. Վ. ՎԱՍԻԼՅԱՆ, Վ. Դ. ԱԶԱՏՅԱՆ, Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ և Ա. Ա. ԱԶԱՐՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է դիմեթիլէթինիլկարբինոլի նատրիումական ալկոհոլատի, ինչպես նաև կարբինոլի ռեակցիան բենզոլ- և ալկանսուլֆոորիդների հետ հիմքերի (KOH, NaOH, ամոնիակ) ներկայությամբ: Պարզված է, որ բոլոր դեպքերում սպասվող սուլֆոէսթերների փոխարեն գոյանում են համապատասխան սուլֆոթթուների աղերը: Պիրիդինի գործադրության դեպքում ստացվում են սուլֆոթթուների պիրիդինիումական աղերը: Համանման կոմպլեքսներ են ստացվում նաև դիմեթիլիլինիլ- և դիմեթիլէթիլկարբինոլներ գործադրելիս: Առաջնա-երկրորդային դիոլը՝ 1,2-պրոպիլենգլիկոլը նորմալ ձեւով գոյացնում է դիսուլֆոէսթեր:

Դիմեթիլէթինիլկարբինոլը հիմքերի բաղակայությամբ սուլֆոորիդների հետ գոյացնում է ացետիլենային, ալկենային և 1,3-դիենային բլորիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Eglinton, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1950, 3650.
2. H. M. R. Hoffman, J. Chem. Soc., 1965, 6748.
3. В. Д. Азатян, М. В. Василян, Г. Т. Есаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 258 (1963).
4. В. Д. Азатян, М. В. Василян, Л. Н. Айрапетян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 535 (1965).
5. О. А. Приб, М. С. Малиновский, ЖОХ, 33, 653 (1963).
6. R. A. Raphael, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1950, 2100; Синтезы орг. препаратов т. I, ИЛ, Москва, 1949, 149.
7. Ф. Азингер, Парафиновые углеводороды. Москва, Гостоптехиздат, 1959, 385.
8. R. W. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 79, 1175 (1957).
9. F. Krafft, A. Ross, Ber., 25, 2255 (1892).
10. F. Krafft, A. Ross, Ber., 26, 2823 (1893).
11. А. Е. Фаворский, Т. А. Фаворская, С. ч., 200, 839 (1935).
12. G. F. Hennlon, R. B. Davis, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 71, 2813 (1949); A. Dornow, F. Ische, Ber., 83, 880 (1956).