

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
 КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТАЛЕВОГО ГИДРАЗИДА
 С ХЛОРАНГИДРИДАМИ СУЛЬФОКИСЛОТ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 30 IV 1968

Показано, что фталевый гидразид в щелочной среде реагирует с сульфохлоридами в моноенольной форме, с образованием продуктов О-ацилирования — эфиров сульфокислот.

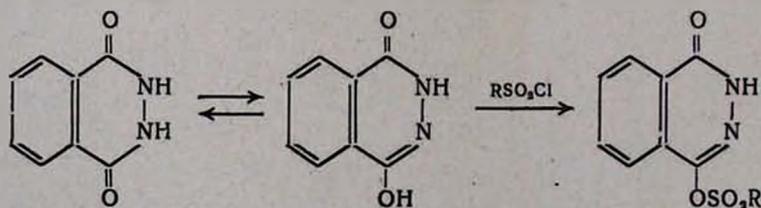
Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что при взаимодействии различных сульфохлоридов с циклическими соединениями, содержащими одну или две енолизирующиеся карбонильные группы, образуются соответствующие эфиры сульфокислот, т. е. продукты моно-О-ацилирования.

В настоящей работе приведены результаты исследований взаимодействия фталевого и тетрахлорфталевого гидразида с хлорангидридами некоторых алкил-, арил- и аралкилсульфокислот.

Фталевый гидразид находится в таутомерном равновесии с моно- и ди-оксиформами. В присутствии оснований он реагирует с соединениями, содержащими активный атом галогена, с образованием О-производных. Так, при взаимодействии его с хлористым ацетилом в пиридине образуется моноацетильное производное [3].

Как показали наши опыты, фталевый гидразид аналогично реагирует с сульфохлоридами в щелочной среде в моноенольной форме, с образованием, как в случае малеинового гидразида и его производных, эфиров сульфокислот.



$\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, *iso*- C_5H_{11} , C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, *n*- ClC_6H_4

При действии сульфохлоридов на продукт хлорирования фталевого гидразида—3,4,5,6-тетрахлорфталевый гидразид — не наблюдалось образования продуктов конденсации, что можно объяснить отрицательным индукционным влиянием атомов галоида, понижающим нуклеофильность кислорода промежуточного енола. С целью выяснения строения полученных продуктов был проведен щелочной гидролиз продукта взаимодействия фталевого гидразида с бензолсульфохлоридом. В результате гидролиза были выделены исходный гидразид и калиевая соль соответствующей сульфокислоты. ИК спектры также подтвердили образование О-производных; найдены полосы поглощения при частотах, характерных для группы OSO_2 , 1180—1200 и 1330—1420 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Алифатические сульфохлориды получены по известному методу—хлорированием соответствующих тиоцианатов в водной среде [4].

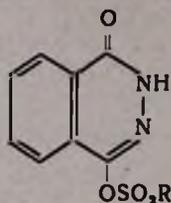
Фталевый гидразид получен взаимодействием ангидрида фталевой кислоты с гидразинсульфатом в среде уксусной кислоты [5]. 3,4,5,6-Тетрахлорфталевый гидразид получен аналогично из тетрахлорфталевого ангидрида и гидразинсульфата в присутствии ацетата натрия в среде ледяной уксусной кислоты [5].

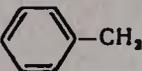
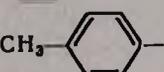
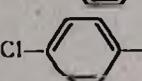
Взаимодействие бензолсульфохлорида с фталевым гидразидом. Смесь 8,1 г фталевого гидразида, 8,8 г бензолсульфохлорида и 20 мл 10%-ного водного раствора едкого натра нагрета в колбе с обратным холодильником при температуре кипения в течение 12 часов. Осадок отфильтрован, промыт водой, перекристаллизован из теплого спирта.

Все остальные сульфозфиры получены в аналогичных условиях. Выходы и характеристика полученных соединений даны в прилагаемой таблице.

Опыты с тетрахлорфталевым гидразидом велись в вышеуказанных и более жестких условиях нагревания (14—15 часов); во всех случаях выделенный продукт не содержал серы и по содержанию хлора был близок к исходному гидразиду.

Гидролиз 1,4-дикето-тетрагидрофталлазинового эфира бензолсульфокислоты. Смесь 1,5 г сульфозэфира и 0,4 г едкого кали в 12 мл абсолютного этанола кипятили на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 4 часов. Кристаллический осадок отфильтрован, высушен. Вещество растворимо в воде, при нагревании выше 250° разлагается, не плавясь (калиевая соль бензолсульфокислоты). Из фильтрата, после выпаривания спирта выделены кристаллы, по свойствам (температура плавления 335—336°, не растворяется в обычных органических растворителях) и по содержанию азота (найдено 17,0%, вычислено 17,2%) соответствующие фталевому гидразиду.



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %					
				S		N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
н-Бутил	$C_{12}H_{14}O_4SN_2$	63,5	65	12,05	11,3	9,84	9,92		
изо-Амил	$C_{13}H_{16}O_4SN_2$	54	145	10,65	10,81	9,55	9,45		
	$C_{14}H_{10}O_4SN_2$	75,5	88—90	9,10	9,27	11,00	10,6		
	$C_{15}H_{12}O_4SN_2$	70	156	10,20	10,12	8,50	8,86		
	$C_{15}H_{12}O_4SN_2$	62	96—98	10,40	10,12	8,87	8,86		
	$C_{14}H_9O_4SN_2$	82	175	9,58	9,50	8,37	8,30	10,61	10,55

ԷՆՈՒԱՅՎՈՂ ԿԱՐՔՈՆԻԼ ԽՈՒՄՔ ՊԱՐՈՆԵԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԼ
ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

III. ՖՏԱԼԱԹԹՎԻ ՀԻՐԱՋՐԻՒՄԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՈՒՆՈՐԹՈՒՆԵՐԻ
ՔՂՈՐԱՆՀԻՐԻՂՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ ԵՎ Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Նկարագրված է ալիլ, արիլ, արալկիլ սուլֆոթթոնների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությունը ֆտալաթթվի հիդրազիդի հետ: Ցույց է տրված, որ վերջինս հիմնային միջավայրում ռեակցիայի մեջ է մտնում սուլֆոքլորիդների հետ մոնոէնոլի ձևով, առաջացնելով 0-ացիլացված պրոդուկտներ՝ սուլֆոթթոնների էսթերներ: Տեորաբար ֆտալաթթվի հիդրազիդը նույն պայմաններում սուլֆոթթոնների քլորանհիդրիդների հետ ռեակցիայի մեջ չի մտնում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, А. А. Бабаян, Н. Р. Постоян, ДАН АрмССР, 38, 301 (1964); Г. А. Галоян, С. Г. Агабян, Г. Т. Есаян, Н. Р. Постоян, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967).
2. Г. А. Галоян, С. Г. Агабян, Г. Т. Есаян, Арм. хим. ж., 21, 515 (1968).
3. Эльдерфильд, „Гетероциклические соединения“, т. 6, стр. 182, ИЛ, Москва, 1960.
4. Т. В. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
5. D. K. Drew, H. H. Hatt, J. Chem. Soc., 1937, 16.