

ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ

XVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β -ХЛОРЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
СУЛЬФОКИСЛОТ С АМИНАМИ

А. А. СТЕПАНЯН, С. Г. АГАБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 8 VII 1967

С целью синтеза β -аминоэтиловых эфиров сульфокислот изучена реакция β -хлорэтиловых эфиров ряда алкан- и бензолсульфокислот с вторичными аминами (диметиламин, диэтиламин, пиперидин). Показано, что в зависимости от природы амина и кислотного радикала сульфозфира, а также способа обработки продуктов реакции преобладает образование β -аминоэтилового сульфозфира, его гидрохлорида или продуктов расщепления. Взаимодействием β -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с пиридином получены соответствующие четвертичные соли.

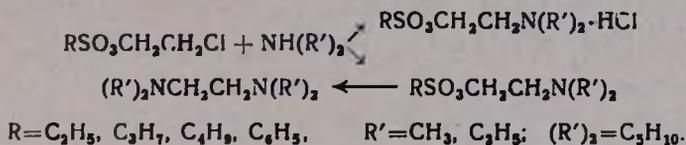
Табл. 2, библи. ссылки 7.

Ранее был получен ряд β -хлорэтиловых эфиров сульфокислот, которые проявили акарицидную активность [1]. Целью настоящей работы является синтез аминоэфиров сульфокислот с различными радикалами в сульфокислотной и аминспиртовой части молекулы, для выяснения их влияния на биологическую активность сульфозфиров.

Известно, что многие эфиры алкансульфокислот, в особенности этиловые, содержащие β -заместители, обладают ценными свойствами, в том числе и антиканцерогенным действием. В литературе описан метод получения отдельных β -аминоэтиловых сульфозфиров из соответствующих аминоэтанола и хлорангидридов сульфокислот [2]. Некоторые β -аминоэтиловые эфиры сульфокислот получены в виде солей с сульфокислотой, при взаимодействии гидрохлоридов соответствующих β -хлорэтиламинов с серебряной солью сульфокислоты или β -аминоэтанола с сульфохлоридами [3].

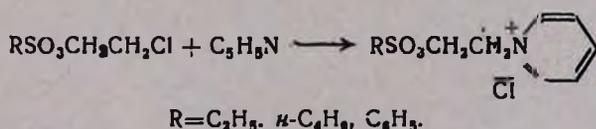
Взаимодействие β -хлорэтиловых эфиров сульфокислот [1, 4] с различными аминами могло бы явиться удобным методом синтеза β -аминоэтиловых эфиров сульфокислот. Нам казалось вероятным, что при этом, наряду с ожидаемыми β -аминоэтиловыми эфирами или их гидрохлоридами, могли образоваться продукты их расщепления, аналогично реакциям β -хлорэтиловых сульфозфиров с роданистым [5] и фтористым [1] калием. Наши опыты показали, что при взаимодействии β -хлорэтиловых эфиров сульфокислот (этан-, пропан-, бутан-, бензол-) с вторичными аминами (диметил-, диэтиламин, пиперидин) в зависимости от природы амина и кислотного радикала сульфозфира,

а также способа выделения продуктов реакции преобладает образование β -аминосульфэфира, его гидрохлорида или продукта расщепления — N,N,N',N' -тетраалкилэтилендиамина:



При взаимодействии β -хлорэтиловых эфиров этан-, пропан- и бутансульфокислот с диэтиламином в бензоле оседает гидрохлорид диэтиламина. Перегонкой фильтратов получены N,N,N',N' -тетраэтилэтилендиамина и β -диэтиламиноэтиловый сульфэфир, причем выход последнего возрастает с увеличением алкильного радикала. Если реакционную смесь обработать щелочью, единственным аминным продуктом реакции является тетраэтилэтилендиамин. В противоположность β -хлорэтиловым эфирам алифатических сульфокислот, при взаимодействии β -хлорэтилового эфира бензосульфокислоты с диэтиламином получен, в основном, аминэфир. То же наблюдается и в случае диметиламина. На примере конденсации β -хлорэтилового эфира бутансульфокислоты с пиперидином было показано, что при обработке реакционной смеси щелочью образуется дипиперидилэтан. Пиперидинэтиловый эфир бутансульфокислоты удалось выделить в виде гидрохлорида.

Взаимодействием β -хлорэтиловых сульфэфиров с эквимолекулярным количеством пиридина синтезированы четвертичные соли аминэфиров.



Экспериментальная часть

Исходные β -хлорэтиловые сульфэфиры получены ранее описанным способом [1] — взаимодействием этиленхлоргидрина с соответствующими сульфохлоридами в присутствии пиридина или водного раствора едкого натра.

Взаимодействие β -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с диэтиламином. Раствор 0,1 моля сульфэфира и 18,25 г (0,25 моля) диэтиламина в 50 мл сухого бензола кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 4—6 часов. Обработку реакционной смеси производили двумя способами.

1. После охлаждения реакционную смесь фильтровали. В случае β -хлорэтиловых эфиров этан-, пропан- и бутансульфокислот получили кристаллы гидрохлорида диэтиламина. Фильтраты упаривали и остаток перегоняли в вакууме. Получали две фракции: а) низкокипящая —

N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамин; б) высококипящая, представляющая собой соответствующий аминосульфозфир.

В случае β -хлорэтилового эфира этансульфоокислоты практически единственным продуктом реакции явился тетраэтилэтилендиамин с т. кип. $78-80^\circ/15$ мм; d_4^{20} 0,8270; n_D^{20} 1,4350; MR_D найдено 54,61; вычислено 53,42. Найдено %: С 69,70; Н 13,80; N 15,93. $C_{10}H_{24}N_2$. Вычислено %: С 69,70; Н 14,03; N 16,26. Т. пл. дигидрохлорида $183-185^\circ$; по литературным данным — 187° [6].

При взаимодействии β -хлорэтиловых эфиров пропан- и бутансульфоокислот с диэтиламином наряду с тетраэтилэтилендиамином получены соответствующие сульфозфиры—диэтиламиноэтиловый эфир пропансульфоокислоты с т. кип. $275^\circ/15$ мм. Выход 30%. Найдено %: S 14,80; N 6,60. $C_6H_{21}SO_3N$. Вычислено %: S 14,36; N 6,28.

Диэтиламиноэтиловый эфир бутансульфоокислоты с т. кип. $260^\circ/3$ мм. Выход 36%. n_D^{20} 1,4498; d_4^{20} 1,0255; MR_D найдено 62,18; вычислено 62,67. Найдено %: S 13,50; N 5,80. $C_{10}H_{23}SO_3N$. Вычислено %: S 13,50; N 5,90.

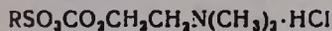
В случае β -хлорэтилового эфира бензолсульфоокислоты выпавшие кристаллы представляли собою гидрохлорид аминоэфира с т. пл. $105-107^\circ$. Выход 85%. Найдено %: S 11,29; Cl 11,70. $C_{12}H_{19}SO_3N \cdot HCl$. Вычислено %: S 10,91; Cl 12,06.

2. Реакционную смесь обработали насыщенным раствором поташа, выделившиеся амины экстрагировали эфиром, экстракты высушили над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира в вакууме водоструйного насоса (с целью удаления диэтиламина) остаток перегнали в вакууме; во всех случаях получили тетраэтилэтилендиамин.

Взаимодействие β -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с диметиламином. Раствор 0,1 моля сульфозфира в насыщенном бензольном растворе диметиламина, содержащем 11,25 г (0,25 моля) амина, оставляли на ночь. Затем нагревали на водяной бане 4 часа. Выделенные кристаллы промывали абсолютным бензолом. Они представляют собой гидрохлориды аминоэфиров (см. табл. 1). В случае β -диметиламиноэтилового эфира этансульфоокислоты обработкой гидрохлорида насыщенным водным раствором поташа выделено основание, из которого слабым нагреванием удален диметиламин. Полученный аминоэфир представляет собой вязкую жидкость, перегоняющуюся в вакууме с разложением. Выход 30%. Найдено %: S 17,84; N 7,50. $C_8H_{15}SO_3N$. Вычислено %: S 17,68; N 7,73.

Взаимодействие β -хлорэтиловых эфиров сульфокислот с пиперидином. Реакция проводилась так, как с диэтиламином. После охлаждения реакционную смесь отфильтровывали, выделяли гидрохлорид пиперидина. В случае β -хлорэтилового эфира бутансульфоокислоты фильтрат обрабатывали двумя способами:

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %					
				вычислено			найдено		
				Cl	N	S	Cl	N	S
C ₂ H ₅	30	210—212	C ₆ H ₁₆ SO ₃ NCl	16,30	6,43	14,71	15,90	6,70	14,50
n-C ₄ H ₉	36	212—214	C ₈ H ₂₀ SO ₃ NCl	14,46	5,70	13,04	14,60	6,20	12,80
C ₆ H ₅	43	221—223	C ₁₀ H ₁₆ SO ₃ NCl	13,37	5,27	12,06	13,50	5,70	12,00

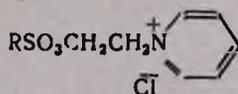
1. Фильтрат обработали насыщенным водным раствором поташа, выделенные амины экстрагировали эфиром, высушили над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получили вещество с т. кип. 102°/3 мм, которое является дипиперидилэтаном, n_D^{20} 1,4860 (по лит. данным, $n_D^{17,8}$ 1,4887 [7]). Выход 26%. Найдено %: N 14,44. C₁₂H₂₄N₂. Вычислено %: N 14,27.

2. После отгонки бензола из фильтрата в вакууме водоструйного насоса (с целью удаления пиперидина) к остатку прибавили сухой эфир и осадили гидрохлорид пиперидилэтилового эфира бутансульфокислоты действием эфирного раствора хлористого водорода. Выход 40%. Найдено %: S 11,40; N 4,80; Cl 12,25. C₁₁H₂₄SO₃NCl. Вычислено %: S 11,20; N 4,90; Cl 12,43.

В случае взаимодействия β-хлорэтилового эфира бензолсульфокислоты с пиперидином выделен непосредственно гидрохлорид аминоэфира с т. пл. 104—106°. Выход 46%. Найдено %: S 10,00; N 4,70; Cl 11,50. C₁₃H₁₉SO₃N·HCl. Вычислено %: S 10,48; N 4,59; Cl 11,62.

Взаимодействие β-хлорэтиловых эфиров сульфокислот с пиридином. Эквимолекулярную смесь β-хлорэтилового сульфозэфира и пиридина нагревали на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов. Образовавшуюся вязкую гигроскопическую массу растирали с эфиром для удаления исходных продуктов, сушили в вакуум-эксикаторе. Выходы и характеристика полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
			вычислено		найдено	
			N	S	N	S
C ₂ H ₅	88	C ₉ H ₁₄ SO ₃ NCl	5,56	12,73	5,62	12,39
n-C ₄ H ₉	90	C ₁₁ H ₁₈ SO ₃ NCl	5,01	11,45	5,24	11,60
C ₆ H ₅	94	C ₁₃ H ₁₄ SO ₃ NCl	4,70	10,69	4,69	9,90

ՍՈՒՆՓՈՒԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

XVI. ՍՈՒՆՓՈՒԹՈՒՆԵՐԻ Բ-ՔՐՈՐԷԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ:

Ա. Ա. ՍՅԵՓԱՆՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Սուլֆոթթուների β -ամինատթիլային էսթերներ սինթեզելու նպատակով ուսումնասիրված են ալկան- և բենզոլսուլֆոթթուների շարքի β -քլորէթիլային էսթերների ռեակցիաները կրկրորդային ամինների հետ (դիմեթիլամին, դիէթիլամին, պրիպերիդին)։

Ցուլց է տրված, որ նախած ամինի և սուլֆոէսթերի թթվային ռադիկալի բնույթին՝ ինչպես նաև ռեակցիայի պրոդուկտների մշակման եղանակին, գերակշռում են β -ամինատթիլային սուլֆոէսթերի գոյացումը, նրա հիդրոքլորիդը կամ ճեղքման պրոդուկտները։ Սուլֆոէսթերների β -քլորէթիլային էսթերների և պիրիդինի փոխազդմամբ գոյանում են համապատասխան չորրորդային աղեր։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. А. Степанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 461 (1963).
2. A. C. Core, M. Burg, J. Am. Chem. Soc., 74, 611 (1952).
3. Англ. пат. 692445 (1953). С. А., 48, 8256 (1954).
4. C. J. Ross, W. Dawls, J. Chem. Soc., 1957, 2420; C. J. Ross, W. Dawls, Nature, 177, 995 (1956); O. Q. Fahmy, M. J. Fahmy, Nature, 177, 996 (1956).
5. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 119 (1958).
6. H. Gilman, E. M. Pickens, J. Am. Chem. Soc., 47, 251 (1925).
7. T. E. Clarke, J. Chem. Soc., 1934, 99.