

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.945.32+547.551.42

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ

VI. О РЕАКЦИИ АНИЛИНА С БУТЕН-2-ДИСУЛЬФОХЛОРИДАМИ-1,4

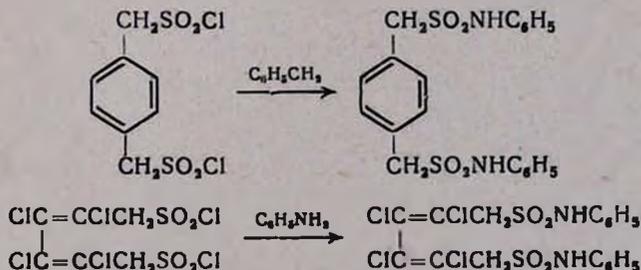
Э. Е. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 16 X 1972

Ранее нами было показано, что бутен-2-дисульфохлориды-1,4 при взаимодействии с аммиаком и аминами, подобно этандисульфохлориду-1,2 отщепляют SO_2 и HCl , образуя амид 1,3-диеновой сульфокислоты и что неспособное отщепить HCl в этих условиях аналогичное соединение—*o*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид—при взаимодействии с анилином образует нормальный продукт конденсации—дисульфанилид [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования реакции анилина с двумя соединениями, которые можно рассматривать как винилоги этих дисульфохлоридов—*p*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлоридом и 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлоридом-1,6. Показано, что они, как и *o*-ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид, образуют соответствующие дисульфамиды. Отсутствие отщепления SO_2 и HCl в случае 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлорида-1,6 можно объяснить нарушением винилогии вследствие накопления атомов галоида в молекуле.



Экспериментальная часть

p-Ксилол- ω, ω' -дисульфохлорид. а) Раствор 5,2 г (0,03 моля) *p*-ксилидендихлорида [2] и 4,6 г (0,06 моля) тиомочевины в 50 мл этанола кипятят в течение 18 час. После удаления основной части растворителя выпадают кристаллы бис-*S*-производного тиомочевины в

количестве 3,5 г (35,7%); т. пл. 240° (после промывки бензолом). Найдено %: N 17,37; S 21,80. $C_{10}H_{16}Cl_2N_4S_2$. Вычислено %: N 17,12; S 21,66.

б) Полученный продукт хлорируют в водной среде при охлаждении льдом [3]. Вес дисульфохлорида 2,3 г (71,8%), т. пл. 148°. Найдено %: S 21,09; Cl 23,70. $C_8H_8Cl_2O_4S_2$. Вычислено %: S 21,15; Cl 23,43.

2,3,4,5-Тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлорид-1,6. а) Раствор 9,5 г (0,025 моля) 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 [4] и 3,8 г тиомочевины в 80 мл этанола кипятят в течение 11—12 час. После выпаривания этанола до малого объема и его охлаждения выпадают сероватые кристаллы бромистоводородной соли бис-S-производного тиомочевины. Вес 4,2 г (31,8%), т. пл. 208—210° (из этанола). Найдено %: N 10,84; Br 30,29; Cl 26,59. $C_8N_{12}Cl_4Br_2N_4S_2$. Вычислено %: N 10,56; Br 30,18; Cl 26,79.

б) Раствор 2,9 г (0,01 моля) 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиена-2,4 [4] и 1,5 г тиомочевины и 50 мл этанола кипятят в течение 15—16 час. Хлористоводородную соль выделяют аналогично бромистоводородной. Вес 1,7 г (38,7%). После перекристаллизации из этанола и промывки эфиром т. пл. 227—229°. Найдено %: S 14,30; N 12,74; Cl 48,56. $C_8H_{12}Cl_6N_4S_2$. Вычислено %: S 14,52; N 12,75; Cl 48,30.

в) 0,8 г бромистоводородной соли, растворенной в 30 мл воды, превращают в азотнокислую соль прибавлением рассчитанного количества 10%-ного раствора азотнокислого серебра, фильтруют $AgBr$ и фильтрат хлорируют обычным способом [1]. Полученный кристаллический сульфохлорид очищают петролейным эфиром. Вес 0,2 г (33,3%), т. пл. 115—117°. Найдено %: Cl 50,81. $C_6H_4Cl_2O_4S_2$. Вычислено %: Cl 51,07.

При непосредственном хлорировании хлористоводородной соли в аналогичных условиях дисульфохлорид получается с незначительным выходом и трудно поддается очистке.

Дианилид *n*-ксилол- ω, ω' -дисульфокислоты. Раствор 1,5 г дисульфохлорида (0,005 моля) и 1,8 г анилина (0,02 моля) в 60 мл эфира кипятят в течение 30 мин. и оставляют на ночь. Выделение SO_2 не наблюдается. Реакционную смесь фильтруют, осадок соли анилина промывают эфиром, эфирные экстракты выпаривают, остаток обрабатывают 5%-ным раствором едкого натра, фильтруют и дисульфонилид осаждают соляной кислотой. Получают 1,2 г (57,1%), т. пл. 192° (из этанола). Найдено %: S 15,17; N 7,05. $C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$. Вычислено %: S 15,17; N 6,73.

Дианилид 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфокислоты-1,6. Смесь 1 г 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендисульфохлорида-1,6 (0,0025 моля), 0,9 г анилина (0,01 моля) и 20 мл бензола кипятят в течение 30 мин. (выделение SO_2 не наблюдалось) и оставляют на ночь. Дианилид выделяют как в случае дианилида *n*-ксилол- ω, ω' -дисульфокислоты. Вес 0,4 г (30,8%), т. пл. 110° (с разл.). Найдено %: S 11,84; N 5,60; Cl 27,06. $C_{18}H_{16}Cl_4N_2O_4$. Вычислено %: S 12,08; N 5,29; Cl 26,80.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Э. К. Оганесян, А. В. Мушегян, Э. Л. Асоян, Арм. хим. ж., 19, 604 (1966).
2. Вейганд-Хильгетат, Методы эксперимента в органической химии, Изд. Химия, М., 1968, стр. 783.
3. J. B. Johnson, J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc., 58, 1348 (1936).
4. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 151 (1950).