

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ

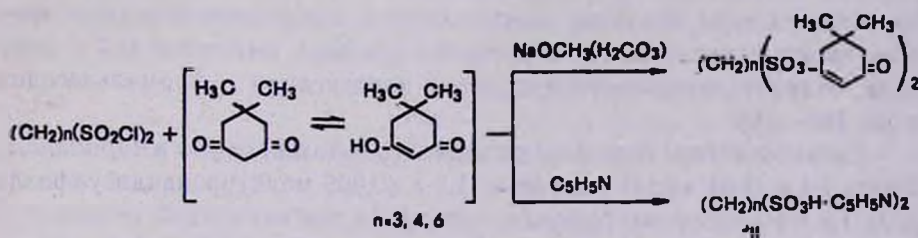
VII РЕАКЦИИ α,ω -АЛКАНДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ С ДИМЕДОНОМ

Э. Е. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 XI 1973

Ранее нами было показано, что при взаимодействии моносulьфохлоридов с димедоном в присутствии метилата натрия, поташа, пиридина и других щелочных агентов имеет место образование сульфозэфиров [1]. В настоящем сообщении установлено, что аналогично идет реакция α,ω -алкандисульфохлоридов с димедоном в присутствии метилата натрия и поташа, в присутствии же пиридина образуется продукт присоединения соответствующей дисульфокислоты с пиридином.



Протекание реакции по последней схеме предполагает первоначальную обменную реакцию между sulьфохлоридом и спиртом (енолом) с образованием sulьфокислоты [2] и ранее наблюдалось в случае целлюлозы [3] и некоторых ацетиленовых спиртов [4].

Строение синтезированных соединений доказано химическим путем (гидролизом в случае I) и данными ИКС.

Экспериментальная часть

Взаимодействие алкандисульфохлоридов с димедоном. а) В присутствии метилата натрия. К раствору метилата натрия, полученному растворением 0,5 г натрия в 20 мл абс. метанола, прибавлено 3,5 г (0,025 моля) димедона, затем постепенно 0,01 моля дисульфохлорида [5]. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 часа после чего была отфильтрована. Растворитель отогнан на водяной бане,

кристаллический осадок обработан разбавленной HCl, затем водой, высушен на воздухе и перекристаллизован из этанола.

б) В присутствии поташа. Смесь 1,7 г (0,012 моля) димедона, 0,005 моля дисульфохлорида, 2 г поташа и 50 мл ацетона кипятилась 2 часа и отфильтровывалась в горячем виде. Фильтрат отогнан на водяной бане, остаток обработан, как в предыдущем случае.

Выходы и характеристика полученных дисульфохлоридов приведены в таблице.

Таблица

Диэфиры алкандисульфокислот I

п	Выход, %		Т. пл., °C	S, %		R _f *	ИКС, см ⁻¹
	NaOCH ₃	K ₂ CO ₃		найдено	вычислено		
3	4,4	22,2	115	14,40	14,29	0,64	C=C сопр. 1577
4	17,4	60,8	127—129	14,00	13,86	0,66	C=O сопр. 1677
6	34,7	67,5	72—73	12,74	13,08	0,69	S=O 1299; 1238; 1203

* ТСХ на пластинках силуфол UV-254, в системе эфир—бензол (1:4), проявитель — пары йода.

Гидролиз дисульфозэфира бутандисульфокислоты-1,4. Непродолжительным нагреванием 1 г дисульфозэфира с избытком спиртового раствора едкого кали получено высокоплавкое, гигроскопичное вещество—соль дисульфокислоты. Из спиртового раствора выделено ~0,4 г димедона, охарактеризованного продуктом конденсации с формальдегидом, т. пл. 186—188°.

Взаимодействие димедона с алкандисульфохлоридами в пиридине. а) Смесь 1,4 г (0,01 моля) димедона, 1,2 г (0,005 моля) пропандисульфохлорида-1,3 и 30 мл сухого пиридина оставлена при комнатной температуре на 5 суток, образовавшийся продукт присоединения дисульфокислоты с пиридином отфильтрован, промыт эфиром и высушен на воздухе. Выход 1,3 г (72,2%), т. пл. 199—201° (из этанола). Найдено %: N 7,55; S 17,42. C₁₈H₁₈N₂O₆S₂. Вычислено %: N 7,73; S 17,67. ИКС, см⁻¹: ν_{C=N} 1463, ν_{S=O} 1136, 1198.

б) Аналогично из 1,4 г димедона и 1,4 г (0,005 моля) гександисульфохлорида-1,6 получено 1,5 г (75%) пиридиниевой соли с т. пл. 181° (из этанола). Найдено %: N 6,76; S 15,74. C₁₆H₂₄N₂O₆S₂. Вычислено %: N 6,92; S 15,85.

В случае бутандисульфохлорида-1,4 образовался смолистый осадок, который не удалось очистить.

Полученные пиридиниевые соли растворяются в воде при комнатной температуре, в этаноле и метаноле при нагревании, в других обычных растворителях практически не растворяются, что подтверждает их солевой характер.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, А. А. Бабаян, Н. Р. Постоян, ДАН Арм. ССР, 38, 301 (1964).
2. C. R. Noller, C. A. Luchetti, E. M. Acton, R. A. Bernard, J. Am. Chem. Soc., 75, 3851 (1953).
3. R. W. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 79, 1175 (1957).
4. М. В. Василян, В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. А. Агаронян, Арм. хим. ж., 21, 691 (1968).
5. J. Lichtenberger, P. Trisch, Bull. Soc. chim. France, 1961, 363; Г. Т. Есаян. Э. Е. Оганесян, Э. Л. Асоян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 339 (1964).