

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.77.07(088.9)

СИНТЕЗ 2-ОКСО-4-ХЛОР-5,5-ДИМЕТИЛ-1,2-ОКСАТИОЛ-Δ³
И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

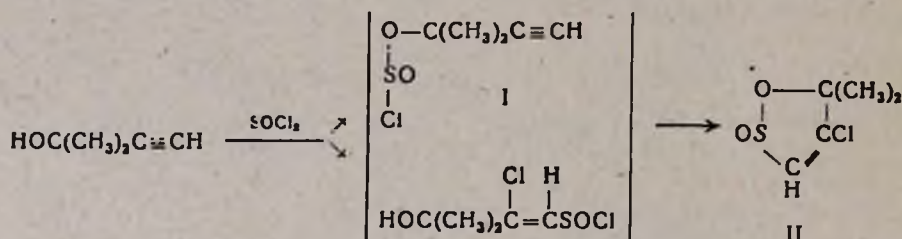
М. А. ТОРОСЯН, Р. С. МИРЗОЯН, С. С. ИСАХАНЫН и А. М. АРУТЮНЯН

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 II 1985

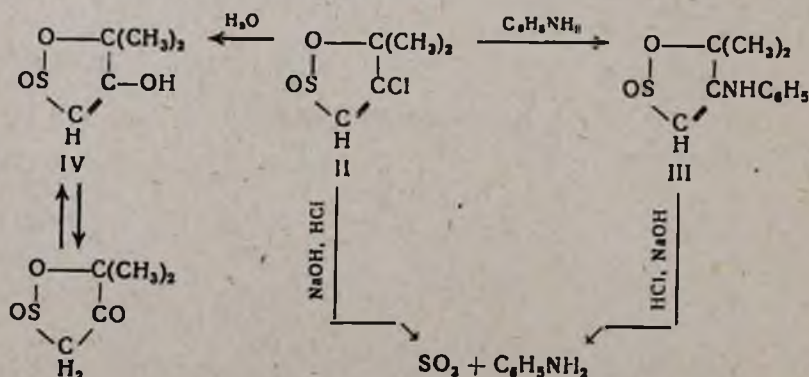
В ряде работ было показано, что взаимодействие алифатических и ароматических этинилкарбинолов с тионилхлоридом приводит к образованию их хлоропроизводных [1—4].

С целью синтеза хлорсульфината нами было проведено взаимодействие диметилэтинилкарбинола с тионилхлоридом в присутствии каталитических количеств пиридина. Однако ИК спектроскопические исследования синтезированного продукта показали, что, вопреки работе [5], он является не хлорсульфинатом I, а продуктом его внутримолекулярной гетероциклизации II. Для его образования предложены два пути.



Строение и состав полученного гетерилхлорида подтверждены также некоторыми его химическими превращениями.

Так, под действием водных растворов щелочи и кислоты, как при низкой температуре, так и при температуре кипения реакционной смеси, соединение II гидролизуетсся с выделением сернистого газа. Его взаимодействие с анилином—соединение III в тех же условиях, под действием кислоты протекает с образованием сернистого газа и гидрохлорида анилина. В сравнительно мягких условиях гидролиза соединение II было переведено в продукт IV, существующий в двух таутомерных формах.



Строение и состав синтезированных оксо- и аминопроизводных 1,2-оксатиола- Δ^3 установлено элементарным анализом и спектроскопически.

Соединения подобного типа с атомом хлора, обладающим высокой подвижностью, могут быть использованы в качестве модификаторов сорбентов для хроматографии.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 (брикет с КВг в виде суспензий в вазелиновом масле и пленки из раствора хлористого метилена).

2-Оксо-4-хлор-5,5-диметил 1,2-оксатиол- Δ^3 (II). Смесь 3,54 г (0,03 моля) тионилхлорида и 2,52 г (0,03 моля) диметилэтинилкарбинола в присутствии каталитических количеств пиридина в среде или в отсутствие абсолютированного растворителя (бензол, диэтиловый эфир или сухой петролейный эфир) при охлаждении (22—24°) перемешивают 2 ч. Затем при температуре (1—2°) под слабым вакуумом удаляют непрореагировавший тионилхлорид и растворитель. Получено 2,6 г (52%) II. Вычислено %: Cl 21,32; O 19,21; S 19,21. $C_5H_7ClO_2S$. Найдено %. Cl 21,65; O 19,56; S 19,87. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 ($C=C$ —), 1100 (SO).

2-Оксо-4-фениламино-5,5-диметил-1,2-оксатиол- Δ^3 (III). К 2,6 г (0,016 моля) II в 30 мл абс. бензола при охлаждении льдом и перемешивании прибавляют 3,0 г (0,032 моля) анилина в 10 мл абс. бензола. Смесь перемешивают при комнатной температуре 4 ч. Продукт реакции отфильтровывают и фильтрат разбавляют водой (3×40) мл и отфильтровывают. Выход III 1,92 г (54%) (из этанола и петролейного эфира), т. пл. 175—176°. Найдено %: N 6,60; O 14,73, S 14,62. $C_{11}H_{13}NO_2S$. Вычислено %: N 6,28; O 14,3; S 14,41. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 1578—1600 (аром. кольцо); 1610—1620 ($C=C$ —), 1100, 1320 (SO), 2880, 3300 (NH).

2,4-Диоксо-5,5-диметил-1,2-оксатиолидин (IV). К 1,3 г (0,008 моля) II при охлаждении ледяной водой прибавляют 50 мл воды и перемешивают в течение 4—5 ч, затем экстрагируют (30×6) мл бензола. Экстракт нейтрализуют бикарбонатом натрия, отфильтровывают. Фильтрат высушивают над прокаленным хлористым кальцием и удаляют бензол при комнатной температуре под тягой. Получают 0,53 г (30%) IV, т. пл. 102°. Найдено %: S 21,15; O 32,74. $C_5H_8O_3S$. Вычислено %: S 21,62; O 32,43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1120 (SO), 3330, 3240 (OH), 1630—1680 ($C=C$ —, $C=O$).

Взаимодействие III со щелочью. К 1,8 г (0,008 моля) III в 20 мл воды при комнатной температуре прикапывают раствор 0,32 г едкого натра в 4 мл воды, затем перемешивают при температуре кипения реакционной смеси 4 ч. Отфильтровывают и фильтрат экстрагируют эфиром (2×20) мл. Эфирный экстракт высушивают прокаленным хлористым кальцием. К экстракту добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают гидрохлорид анилина 0,54 г (72%), т. пл. 193° (из этиола). Смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления.

Гидролиз III с кислотой. К 1,8 г (0,008 моля) III в 20 мл воды при комнатной температуре прибавляют 6 мл конц. соляной кислоты и про-

должают перемешивание при температуре кипения реакционной смеси 4 °. Затем отфильтровывают и из фильтрата удаляют воду. Остаток обрабатывают 10 мл спирта. Получают 0,7 г (67%) гидрохлорида анилина, т. пл. 194° с разлож. Смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhatia Y. K., Landor P. D., Landor S. R. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 24.
2. Hurd Ch. E., Jones R. H. — J. Am. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 1924.
3. Tomas L. J., Eugene G. T., Daniel W. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6254.
4. Tomas L. J., Walter L. P., Eugene G. T. — J. Am. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4094.
5. Захаров А. Н., Мурашов Г. М. — ЖОХ, 1956, т. 26, с. 3328.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 126—127 (1986 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 641.64.182.4/6

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОГО ЛАТЕКСА В СТАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРОПРЕН—ВОДНЫЙ РАСТВОР ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Ранее сообщалось, что полимеризация стирола в статической системе мономер—водный раствор персульфата калия приводит к образованию

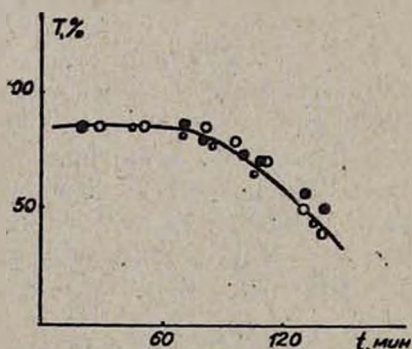


Рис. Изменение пропускания ($\lambda = 550$ нм) БФ системы хлоропрен—0.5% водный раствор $K_2S_2O_8$ во времени. Концентрации ТДМ в мономерной фазе: ○—0%, ◐—0.5%, ●—2%, $T = 40^\circ C$.

стабильной полимерной дисперсии [1, 2]. Для выявления механизма генерации и роста дисперсных частиц важно установить, насколько безэмульгаторная полимеризация в статических условиях характерна для малорастворимых в воде мономеров и как влияет полимеризация в мономерной фазе на эти процессы. С этой целью, мы исследовали полимеризацию хлоропрена в условиях, описанных в работе [2], при температуре 40°C. Для получения растворимых полимеров в мономерную фазу вводили третичный додцилмеркаптан (ТДМ). В отличие от стирола, при полимеризации хлоропрена, мономерная фаза

довольно быстро полимеризуется и превращается в пленку. Параллельно с этим уменьшается межфазный обмен и несмотря на большую растворимость в воде хлоропрена, чем стирола, концентрация хлоро-