

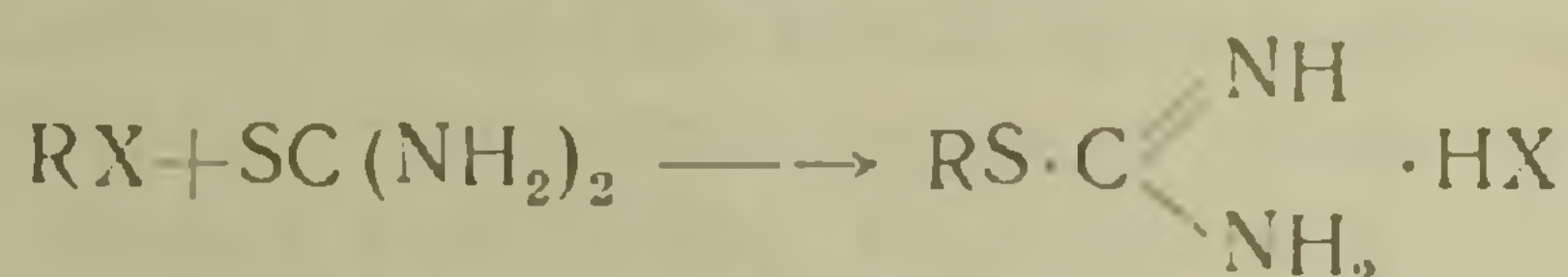
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Есаян и Э. Е. Оганесян

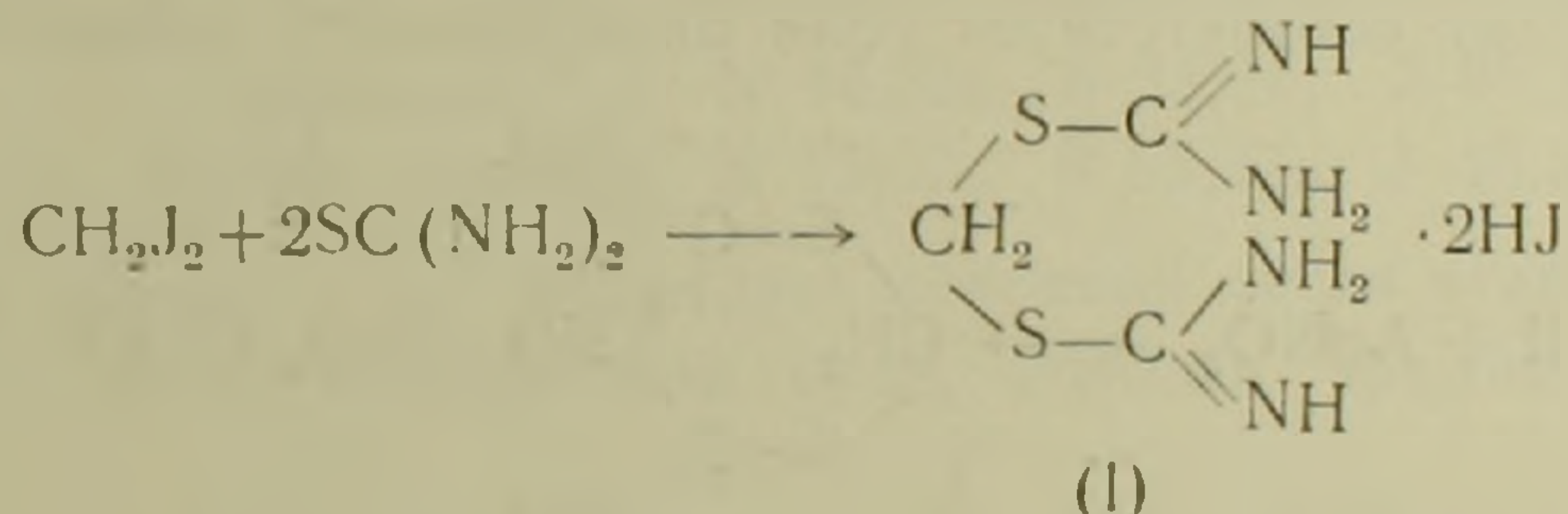
К вопросу о реакции иодистого метилена с тиомочевинной

(Представлено академиком АН Армянской ССР В. Исагулянцем 12. VIII 1960)

Как известно, взаимодействие галогидосоединений с тиомочевинной обычно приводит к образованию галогидоводородных солей S-производных изотиомочевинны (тиурониевых солей)



Следовательно можно было бы ожидать, что продукт взаимодействия иодистого метилена с тиомочевинной явится дитиуроневая соль:

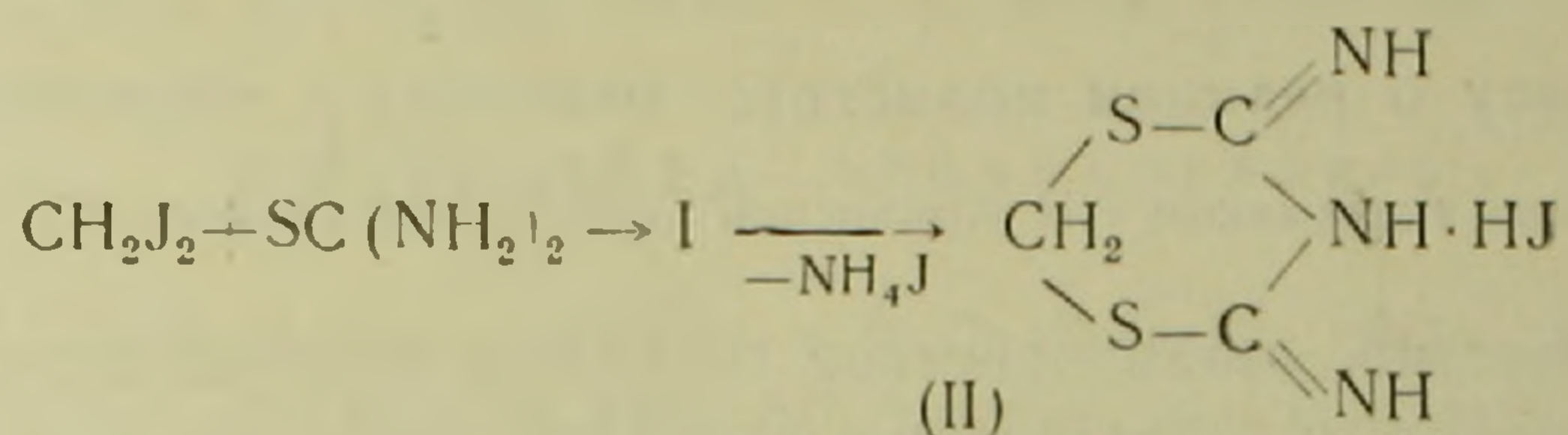


В пользу такого строения высказывались Диксон и Тейлор⁽¹⁾, хотя их единственным доводом являлось то, что при нейтрализации продукта реакции едкой щелочью образуется нерастворимый в воде продукт, который по содержанию серы соответствует свободному основанию из (I). Продукт взаимодействия иодистого метилена с тиомочевинной, как и его пикрат, получили также Юречек и Вечержа с целью получения кристаллического производного иодистого метилена для его идентификации⁽²⁾. Ими приведенные данные анализа иодистоводородной соли и пикрата соответствуют строению (I).

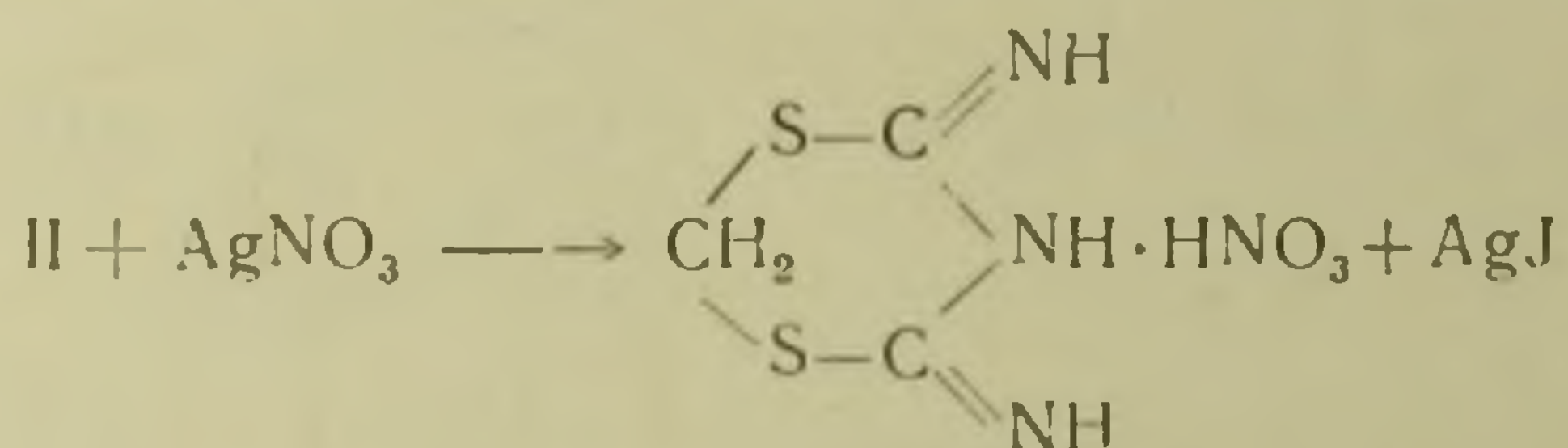
Диксон и Тейлор проводили реакцию взаимодействия иодистого метилена с тиомочевинной при непродолжительном нагревании в спиртовой среде. Продукт реакции был перекристаллизован из воды. Юречек и Вечержа его перекристаллизировали из смеси этанола и эфира.

Желая получить дитиурониевую соль (I) с целью изучения возможности ее превращения в метандисульфохлорид путем хлорирования

в водной среде, нами была проведена реакция иодистого метилена с тиомочевинной в условиях, описанных Диксоном и Тейлором, а также при продолжительном нагревании реакционной смеси. В обоих случаях получен один и тот же продукт, который по данным анализа не соответствовал строению (I). Так как содержание иода в нем было значительно ниже, чем вычислено для строения (I), мы предполагали, что реакция сопровождалась выделением иодистого аммония с образованием циклического амина, подобно диаминам, которые при циклизации могут образовать пятичленный или шестичленный циклы.



Данные элементарного анализа согласуются со строением (II). Это строение подтверждается следующими фактами. Прибавлением щелочи в маточный раствор после перекристаллизации продукта реакции иодистого метилена с тиомочевинной обнаружен аммиак, что свидетельствует о присутствии иодистого аммония. При взаимодействии иодистоводородной соли с азотнокислым серебром для полного осаждения иодистого серебра требуется количество азотнокислого серебра, соответствующее строению (II). Выделенная азотнокислая соль по элементарному составу соответствует соли циклического основания.

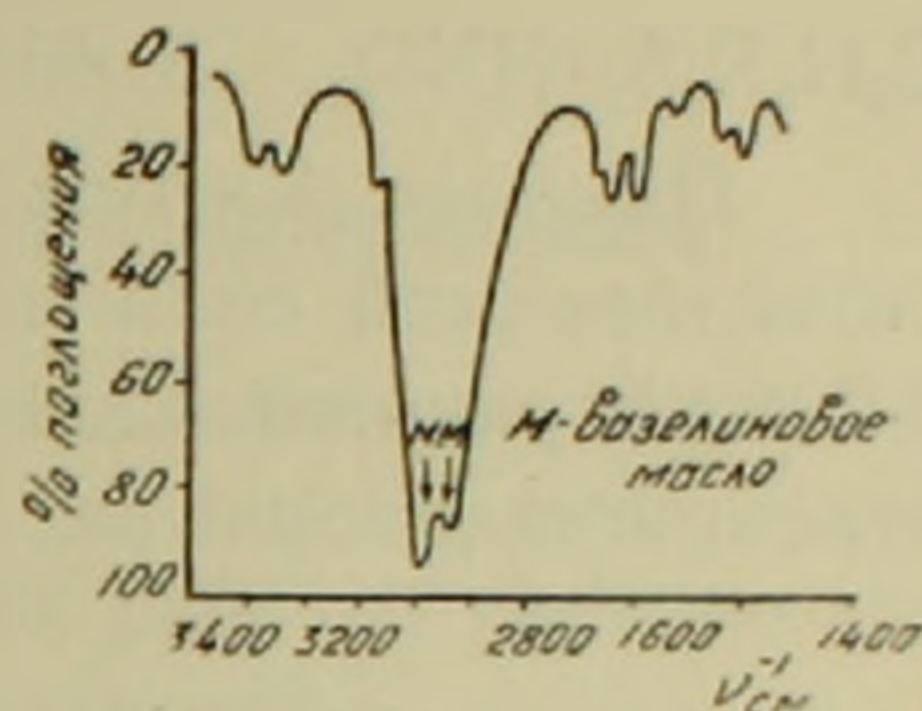


Содержание азота в пикрате также соответствует циклическому строению. Нами полученный пикрат имел ту же т. пл., что пикрат, описанный Юречек и Вечержа, что показывает их тождественность. Упомянутые авторы не приводят данных анализа азота, а приведенные ими данные анализа С и Н (% С 28,77; % Н 2,03) не могут служить критерием для принятия строения (I) или (II), поскольку содержание С и Н в этих соединениях очень близко (% С 28,94; % Н 2,27 для I; % С 28,76; % Н 2,12 для II).

Что касается данных анализов С и Н, приведенных этими же авторами для иодистоводородной соли, которые соответствуют строению (I), мы предполагаем, что при перекристаллизации из смеси этанола и спирта в пределах определенного состава растворителя (который не указывается в статье) иодистоводородная соль (II) не отделяется от иодистого аммония и получается эквимолекулярная смесь обоих продуктов, которая по элементарному составу соответствует строению (I).

Характерно, что эти авторы не приводят т. пл. иодистоводородной соли, между тем полученная нами иодистоводородная соль после перекристаллизации из воды имела четкую точку плавления (244—245°).

Строение (II) подтверждается и данными спектрального анализа. Как известно, первичная аминогруппа дает полосу поглощения в инфракрасной области для деформационного колебания NH в NH_2 —1590—1660 см^{-1} , а для валентного—3300—3500 см^{-1} (3). В действительности такие полосы поглощения были обнаружены для хлористоводородной соли S,S-этилендиизотиомочевины, структурного аналога (I), который был получен нами известным способом — взаимодействием дихлорэтана с тиомочевиной (4); между тем для продукта взаимодействия иодистого метилена с тиомочевиной отсутствует поглощение, характерное для первичной аминогруппы* (см. рисунок).



Фиг. 1. Инфракрасный спектр поглощения продукта взаимодействия иодистого метилена с тиомочевиной.

Экспериментальная часть. Взаимодействие метилениодида с тиомочевиной.

а) Раствор 76 г тиомочевины (1 моль) и 134 г иодистого метилена (0,5 моля) в 400 мл этанола нагревался до кипения на водяной бане в течение 40 часов. После охлаждения выпадали кристаллы. Вес 83,7 г, т. пл. 235—238°; после перекристаллизации из воды т. пл. 245°.

Найдено %: N 15,31; S 23,34; J 45,13.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_3 \cdot \text{HI}$. Вычислено %: N 15,37; S 23,27; J 46,10.

После удаления из фильтрата основной части этанола выделено еще 40,5 г иодистоводородной соли, которая трудно поддавалась очистке.

б) Раствор 15,2 г тиомочевины (0,2 моля) и 26,8 г иодистого метилена (0,1 моля) в 120 мл этанола нагревался до кипения в течение одного часа. Остаток после полного удаления этанола на водяной бане перекристаллизовывался из воды. Вес 32 г, т. пл. 238—240°. После повторной перекристаллизации из воды т. пл. 244—245°.

Найдено %: N 15,94; S 22,34; J 46,23.

Проведены опыты и в более мягких условиях—в метаноле как при комнатной температуре, так и при непродолжительном нагревании. Полученные продукты по элементарному составу были близки к вышеописанному, однако в этих случаях выделить индивидуальные соединения не удалось.

Азотнокислая соль. а) К разбавленному теплomu раствору 1,4 г иодистоводородной соли прибавлен водный раствор 0,85 г азотнокислого

* Спектры сняты в лаборатории органического и физико-химического анализа ИОХ АН АрмССР А. В. Мушегяном на приборе ИКС-12 в виде пасты на вазелиновом масле.

серебра (рассчитанное количество для $C_3H_5S_2N_3 \cdot HJ$). Выпавший осадок иодистого серебра промывался водой, сушился сначала на воздухе, затем — при 130° до постоянного веса. Вес 1,2 г (вычислено 1,17 г).

в) В тех же условиях к 1,4 г иодистоводородной соли прибавлено 1,1 г азотнокислого серебра (рассчитанное количество для $C_3H_5S_2N_3 \cdot 2HJ$).

Вес иодистого серебра — 1,2 г. Из фильтрата после выпаривания до малого объема выделены кристаллы с т. пл. 193° .

Найдено %: N 20,23; 20,40.

$C_3H_5N_3S_2 \cdot HNO_3$. Вычислено %: N (органич.) 19,99.

Пикрат. К горячему концентрированному раствору 0,5 г иодистоводородной соли прибавлен горячий концентрированный раствор 0,2 г пикриновой кислоты. После охлаждения выпал осадок, который перекристаллизовывался из этанола. Вес 0,2 г, т. пл. $228-230^\circ$.

Найдено %: N 21,75; 21,66.

$C_3H_5S_2N_3(NO_2)_3C_6H_2OH$. Вычислено %: N 22,34.

Выводы. Показано, что вопреки утверждению Диксона и Тейлора продукт взаимодействия иодистого метилена с тиомочевинной не является иодистоводородной солью S,S-метилендиизотиомочевинной, а представляет собою продукт циклизации последней с отщеплением иодистого аммония. Это строение подтверждено данными спектрального анализа и элементарным составом как иодистоводородной соли, так и производных — азотнокислой соли и пикрата.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Լ. Տ. ԵՍՍՅԱՆ ԵՎ Է. Ե. ՆՈՎԶԱՆՆԻՍՅԱՆ

Թիոմիդանյութի և մեթիլենյոդիտի սեպիցիայի հարցի շուրջը

Ինչպես հայտնի է թիոմիդանյութի և հալոիդ միացությունների սեպիցիայի արդյունքը սովորաբար լինում է իզոթիոմիդանյութի համապատասխան ածանցյալը: Հետևապես կարելի էր սպասել, որ թիոմիդանյութի և մեթիլենյոդիտի փոխադրեցությամբ կստացվի մեթիլեն- -թիոթիոմիդանյութի յոդջրածնային աղը:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ հակառակ Դիկսոնի և Թեյլորի տվյալներին այլ կերպ է ընթանում թիոմիդանյութի և մեթիլենյոդիտի սեպիցիան՝ դոյացած մեթիլեն-S, S-թիոթիոմիդանյութի յոդջրածնային աղը հնթարկվում է ցիկլիզացման, անջատելով ամոնիումի յոդիտ և առաջացնելով դիաթիոգինի սիստեմին պատկանող միացություն:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ О. Е. Диксон, Дж. Тейлор, J. Chem. Soc. 109, 1244 (1916). ² М. Юречек, М. Вечержа, Coll. Czechosl. Chem. Com. 16, 95 (1951). ³ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, стр. 300, М., 1957. ⁴ Т. Б. Джонсон, Дж. М. Шпраг, J. Am. Chem. Soc. 58, 1318 (1935).