

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

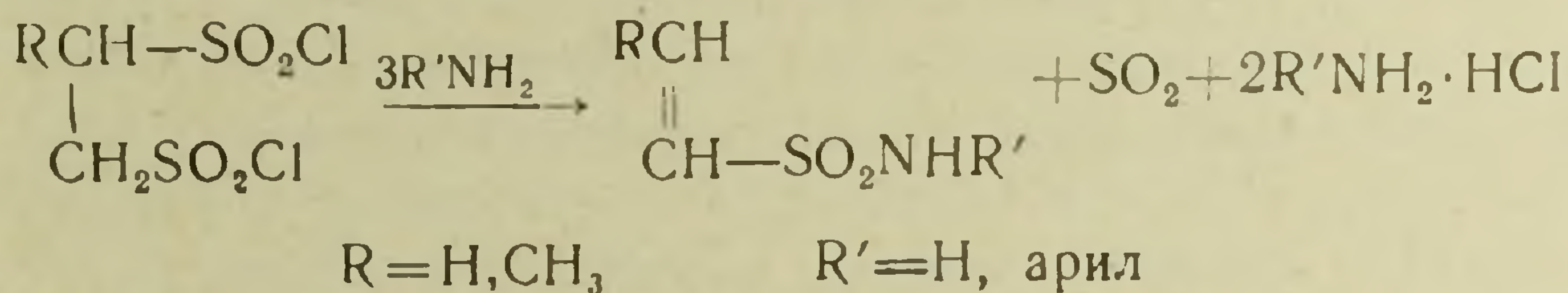
Г. Т. Есаян и Э. Е. Оганесян

Синтез бутен-2-дисульфохлоридов-1,4 и их взаимодействие с аминосоединениями

(Представлено академиком АН Армянской ССР В. И. Исагулянцем 15/V 1961)

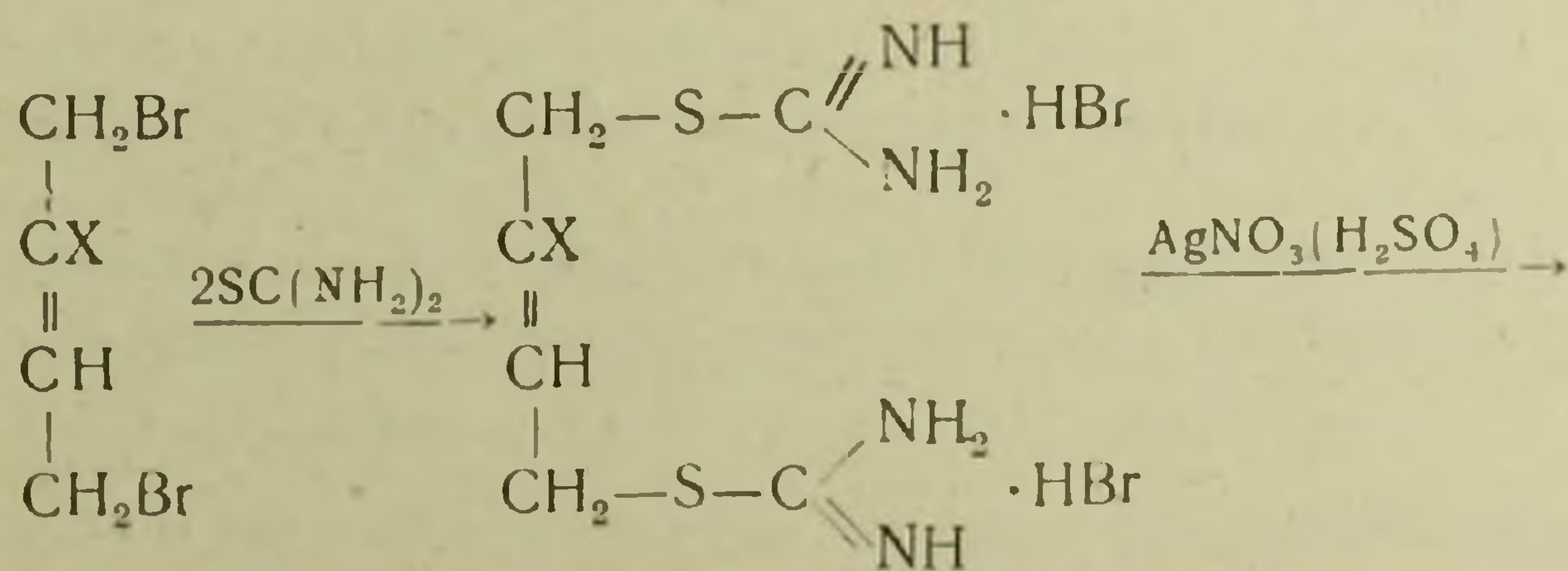
Согласно литературным данным алкандисульфохлориды при взаимодействии с аммиаком^(1,2) и аминами⁽³⁻⁵⁾ образуют соответствующие дисульфамиды.

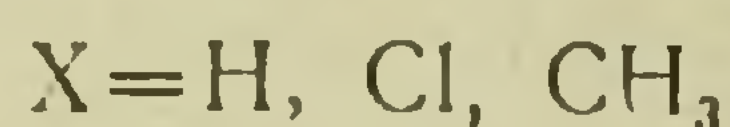
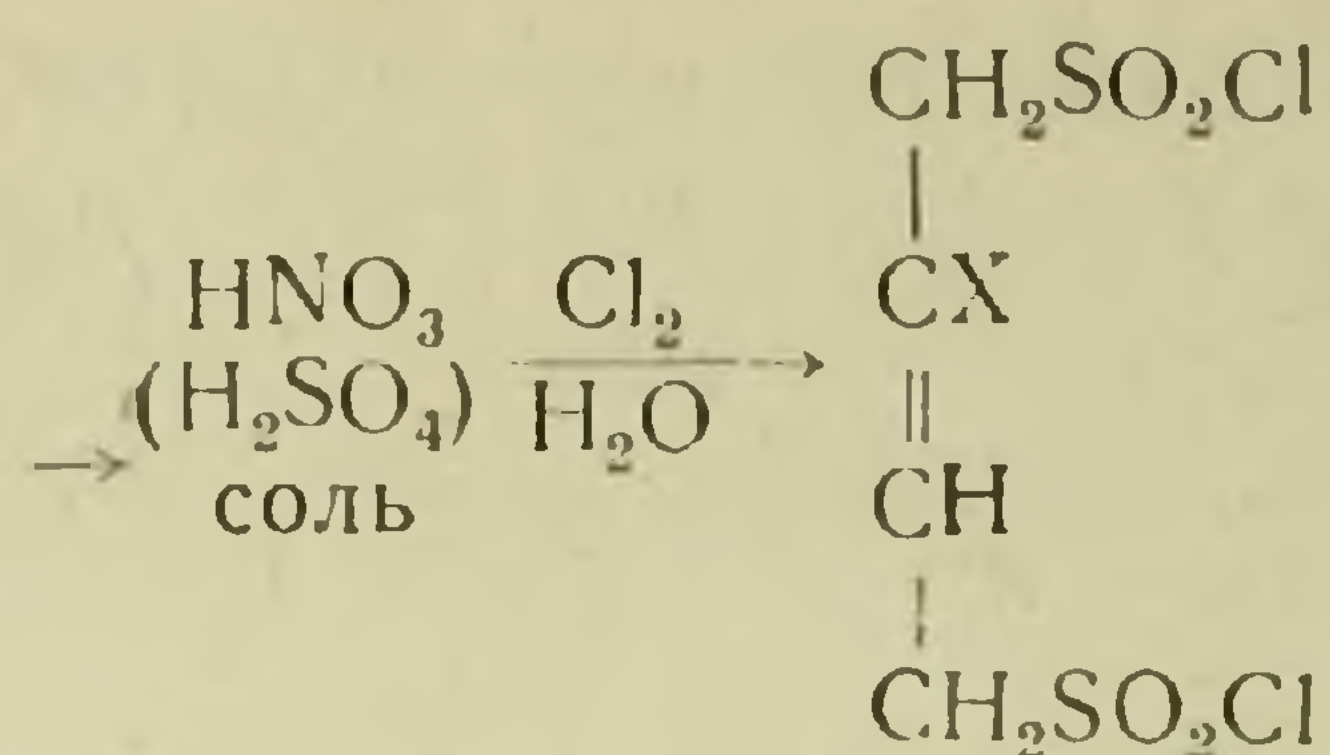
Исключение составляют этан- и пропандисульфохлориды-1,2, которые в тех же условиях отщепляют SO₂ и HCl, образуя моносulfамиды винилсульфокислоты^(5,6).



Отсутствуют данные относительно взаимодействия ненасыщенных дисульфохлоридов с аммиаком и аминами, поэтому нам казалось интересным изучить реакцию некоторых бутен-2-дисульфохлоридов с этими реагентами.

Были синтезированы бутен-2-, 2-хлорбутен-2- и 2-метилбутен-2-дисульфохлориды-1,4 способом, применяемым для алкандисульфохлоридов⁽²⁾—хлорированием в водной среде HNO₃ или H₂SO₄ соли S, S'-производного бисизотиомочевина. Исходные дибромиды получены бромированием соответствующих бутадиенов-1,3.



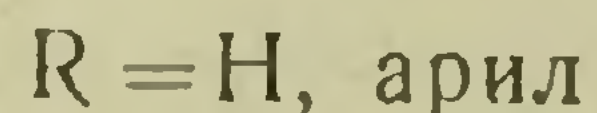
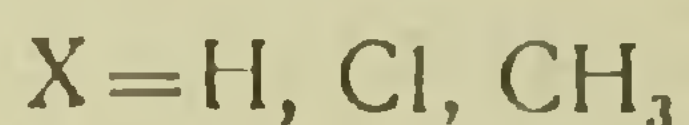
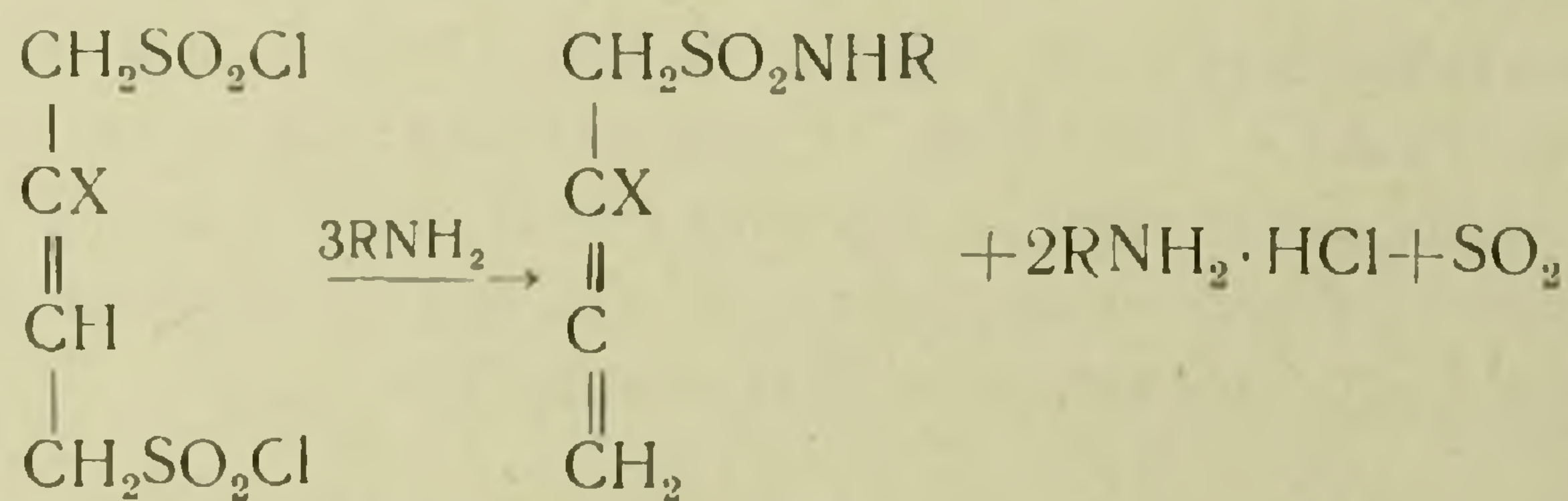


Как известно, при непосредственном хлорировании бромистоводородной соли S-производного изотиомочевины получается в основном малостойкий сульфобромид⁽⁷⁾, а получение сульфохлорида хлорированием хлористоводородной соли обычно невыгодно, так как с одной стороны 1,4-дихлорбутены получаются с низким выходом, а с другой — их взаимодействие с тиомочевиной происходит труднее, чем с бромидом. Этот способ наряду с вышеуказанным был применен только в случае бутен-2-дисульфохлорида-1,4.

По аналогии с известными способами синтеза алкансульфохлоридов, на примере 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 были сделаны попытки получить бутендисульфохлориды путем хлорирования соответствующего дитиоцианата, а также продукта конденсации с гипосульфитом натрия. Эти опыты не привели к положительным результатам.

Изучение взаимодействия аммиака и ароматических первичных аминов — аналина, *m*-анизидина, α - и β -нафтиламинов с полученными бутендисульфохлоридами, показало, что последние претерпевают превращение, аналогичное превращению этандисульфохлорида, т. е. отщепляются SO_2 и HCl и образуются более ненасыщенные моносульфамиды. На примере продукта взаимодействия 2-хлорбутен-2-дисульфохлорида-1,4 с α -нафтиламином путем снятия ИК спектра*, было выяснено, что эти соединения алленового типа (частота поглощения в области 1970 см^{-1}).

Таким образом, реакция протекает по следующей схеме:



Эту реакцию в сопоставлении с аналогичной реакцией этандисульфохлорида можно рассматривать как особый случай винилогии.

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

Экспериментальная часть*

1. Синтез бутен-2-дисульфохлоридов-1,4. Исходные 1,4-галогид-бутены-2 получены известными способами, галогидированием соответствующих бутадиенов-1,3 в растворителе в случае бутадиена (⁸), без растворителя в случае изопрена и хлоропрена (⁹).

Конденсация тиомочевины с 1,4-дибром и 1,4-дихлорбутенами-2. Смесь 8,1 г тиомочевины (0,11 моля) и 11 г 1,4-дибромбутена-2 (0,055 моля) в 150 мл этанола кипятилась в течение 16 часов. После охлаждения осадок отфильтровывался, промывался бензолом и сушился на воздухе. Вес бромистоводородной соли 2-бутен-S, S-бисизотиомочевины 15 г (выход 71,6%), т. пл. 225°.

Найдено %: Br 44,01; N 15,36; S 17,89

$C_8H_{12}N_4S \cdot 2 HBr$ вычислено %: Br 43,71, N 15,30, S 17,48

Аналогично из 15,2 г тиомочевины (0,2 моля) и 12,5 г 1,4-дихлорбутена-2 (0,1 моля) получено 13,6 г хлористоводородной соли (49%), т. пл. 200—202°.

Найдено % S 22,89,

$C_8H_{12}N_4S_2 \cdot 2 HCl$ вычислено % S 23,10.

Бутен-2-дисульфохлорид-1,4. а) К концентрированному водному раствору 7 г бромистоводородной соли 2-бутен-S, S-бисизотиомочевины (0,02 моля) прибавлено 10% водный раствор 6,4 г $AgNO_3$ (0,04 моля). Осадок $AgBr$ отфильтрован и пропущен хлор через фильтрат при охлаждении льдом. Получено 4 г дисульфохлорида (80%), т. пл. 97° (из петролейного эфира)

Найдено %: Cl 27,67 S 24,83

$C_4H_6S_2O_4Cl_2$ вычислено %: Cl 28,06 S 25,30

б) Водный раствор 13,6 г хлористоводородной соли хлорировался при охлаждении льдом до постоянного желтого окрашивания. Осадок дисульфохлорида отфильтровывался, промывался водой и сушился на воздухе.

Вес дисульфохлорида 6 г (55,0%), т. пл. 97° (из петролейного эфира).

Смешанная проба с дисульфохлоридом, полученным из бромистоводородной соли, не дала депрессии.

Конденсация тиомочевины с 1,4-дибром-2-хлорбутеном-2. Раствор 4 г тиомочевины и 30 г дибромида в 150 мл этанола кипятился на водяной бане в течение 20 часов. После охлаждения осадок бромистоводородной соли 2-хлор-2-бутен-S, S-бисизотиомочевины отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе. Вес 64,5 г (80,1%), т. пл. 203°, по данным патента т. пл. 204—205° (¹⁰).

* В экспериментальных работах принимали участие С. Б. Геворкян и Г. А. Конджикян.



Найдено %: Cl 9,40 Br 40,01 S 16,64 N 14,19
 $C_6H_{11}ClS_2N_4 \cdot 2HBr$ вычислено %: Cl 8,86 Br 39,94 S 15,98 N 13,48.

Смесь 20 г бромистоводородной соли и 12,2 г 40% серной кислоты нагрета на водяной бане в течение двух часов.

Вес осадка сернокислой соли 2-хлор-2-бутен-S,S-бисизотиомочевина 15 г; т. пл. 210°

Найдено %: S 27,71 N 16,52
 $C_6H_{11}ClS_2N_4 \cdot H_2SO_4$ вычислено %: S 28,50 N 16,60.

2-хлорбутен-2-дисульфохлорид-1,4. а) Суспензия 15 г сернокислой соли в 650 мл воды хлорировалась при энергичном перемешивании и охлаждении льдом до постоянного желтого окрашивания (для чего потребовалось ~10 л хлора). Дисульфохлорид отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе (до постоянного веса). Вес 7 г (54,7%), т. пл. 87—89°.

Найдено %: Cl 36,92, S 22,30
 $C_4H_5S_2O_4Cl_2$ вычислено %: Cl 37,39 S 22,25.

б) К насыщенному раствору бромистоводородной соли прибавлено 10% водный раствор рассчитанного количества азотнокислого серебра. После отделения осадка AgBr фильтрат хлорирован при охлаждении льдом. Получено 3 г дисульфохлорида (40,1%), т. пл. 85—87°. Непосредственное хлорирование водного раствора бромистоводородной соли привело к получению полутвердой массы, которая, судя по элементарному составу, соответствует 2-хлор-2-бутен-дисульфобромиду-1,4.

Найдено %: Br 42,66 Cl 9,81 S 17,17.
 $C_4H_5S_2O_4Br_2$ вычислено %: Br 42,49 Cl 9,42 S 17,00.

Дисульфобромид получается с небольшими выходами (29—30%) и при стоянии довольно быстро разлагается.

1,4-Дитиоциано-2-хлорбутен-2. Раствор 100 г 1,4-дибром-2-хлорбутана-2 и 100 г роданистого калия в смеси 320 мл этанола и 80 мл воды оставлен при комнатной температуре в течение двух суток с частым перемешиванием. Реакционная смесь разбавлена водой и выделившийся при этом дитиоцианат отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе. Вес 74,4 г (90,5%), т. пл. 69—70° (из воды)

Найдено %: Cl 17,69 S 31,72.
 $C_6H_5N_2ClS_2$ вычислено %: Cl 17,36 S 31,29.

Хлорирование водной суспензии этого вещества в условиях хлорирования 1,3-дитиоцианопропана ⁽¹¹⁾ при 40° не привело к получению дисульфохлорида; дитиоцианат практически не подвергался изменению.

(2-хлорбутен-2)-1,4-дитиосульфат. 30 г 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 (0,12 моля) прибавлены к насыщенному раствору 66 г гипосульфита натрия в воде (избыток $\sim 10\%$). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 6 часов, затем при слабом нагревании на водяной бане в течение часа. После охлаждения осадок отсасывался и сушился продолжительное время (до постоянного веса) в эксикаторе над CaCl_2 .

Найдено $\%$: Cl 9,99.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClS}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ вычислено $\%$: Cl 9,90.

Хлорирование дитиосульфата в условиях получения сульфохлоридов из тиосульфатов (¹) в водной среде при охлаждении льдом привело к образованию смолообразного продукта, который ближе не исследовался.

Конденсация тиомочевины с 1,4-дибром-2-метилбутеном-2. Раствор 15,2 г тиомочевины и 22,8 г 1,4-дибром-2-метилбутена-2 в 150 мл этанола кипятился в течение 20 часов. Вес бромистоводородной соли 2-метил-2-бутен-S,S-бисизотиомочевины 21,5 г (56,6%), т. пл. 198—200°.

Найдено $\%$: Br 42,51 S 17,55 N 14,96

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{HBr}$ вычислено $\%$: Br 42,10 S 16,84 N 14,73

2-метилбутен-2-дисульфохлорид-1,4. К насыщенному водному раствору 11,5 бромистоводородной соли (0,03 моля) прибавлен 10-й процентный водный раствор 10,2 г AgNO_3 (0,06 моля). Осадок AgBr отфильтрован и через охлажденный льдом фильтрат пропущен хлор до насыщения. Получено 5,2 г дисульфохлорида в виде хлопьевидных кристаллов (65%), т. пл. 74—76°.

Найдено $\%$: Cl 25,60 S 24,18

$\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ вычислено $\%$: Cl 26,21 S 23,97

Попытки получить дисульфохлорид хлорированием в воде сернокислой соли, полученной обработкой H_2SO_4 бромистоводородной соли, не привели к положительным результатам. В отличие от хлорбутен-производного эта сернокислая соль хорошо растворяется в воде и соответствует составу $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Она была выделена выпариванием водного раствора в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 185—187°.

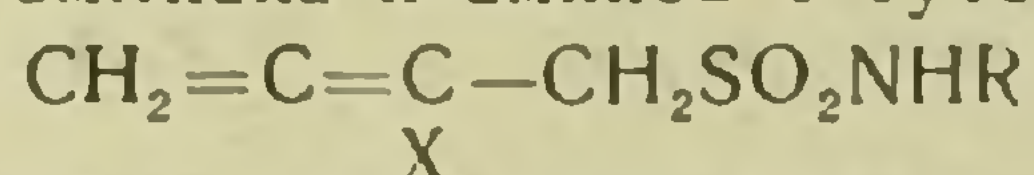
Найдено $\%$: N 14,71

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ вычислено $\%$: N 13,53

II. Взаимодействие бутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и первичными аминами. Взаимодействие бутендисульфохлоридов с аммиаком велось в условиях, описанных для алкандисульфохлоридов(²)—пропусканием сухого аммиака через бензольный раствор дисульфохлорида при охлаждении льдом. Сульфамид выделялся после выпаривания растворителя до малого объема.

Взаимодействие бутендисульфохлоридов с аминами велось в условиях, описанных для этандисульфохлорида (⁵). К раствору 0,01 моля дисульфохлорида в 50 мл бензола прибавлен раствор 0,03 моля амина в небольшом количестве бензола. При этом наблюдалось значительное разогревание реакционной смеси, выпадение объемистого осадка соли амина и выделение SO₂ (по запаху и обесцвечиванию раствора иода). Для завершения реакции реакционная смесь нагревалась до кипения непродолжительное время, после чего осадок отфильтровывался. Из фильтрата бензол отгонялся на водяной бане. Остаток растворялся в 5% водном растворе едкого натра. Щелочной раствор экстрагировался эфиром, после чего подкислялся разбавленным раствором соляной кислоты; выпавший при этом суль-

Продукты взаимодействия аммиака и аминов с бутен-2-дисульфохлоридами-1,4.



X	R	Выход в %	Т. пл. °C	% N		% S	
				найдено	вычисл.	найдено	вычисл.
H	H	66,6	—	9,92	10,44	—	—
H	C ₆ H ₅	55,0	—	6,35	7,00	15,73	16,00
H	C ₆ H ₅ (OCH ₃)—n	60,9	—	6,50	5,85	—	—
H	β—C ₁₀ H ₇	53,6	—	4,92	5,01	—	—
H	α—C ₁₀ H ₇	46,4	120	5,81	5,01	—	—
Cl	α—C ₁₀ H ₇	34,2	98—100	3,75	4,70	—	—
Cl	C ₆ H ₅	57,6	—	6,63	5,74	12,95	13,14
CH ₃	H	73,4	60—62	9,11	9,52	22,73	21,76
CH ₃	C ₆ H ₄ (OCH ₃)—n	50,0	—	5,38	5,51	12,22	12,60
CH ₃	β—C ₁₀ H ₇	78,6	—	5,06	5,12	12,13	11,70
CH ₃	α—C ₁₀ H ₇	71,4	85	5,20	5,12	12,13	11,70

фамид в виде кристаллической или пастообразной массы очищался переосаждением из водного ацетона, что в большинстве случаев удавалось с трудом.

Характеристика выделенных сульфамидов приведена в прилагаемой таблице.

Выводы. 1. Синтезированы бутен-2, -2-хлорбутен-2-, и 2-метилбутен-2-дисульфохлориды-1,4, путем хлорирования в водной среде солей соответствующих S,S-производных бисизотиомочевины.

2. Показано, что при взаимодействии бутен-2-дисульфохлоридов-1,4 с аммиаком и первичными аминами имеет место отщепление двуокиси серы и хлористого водорода и образуются моносульфамиды алленового ряда.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

**Բուտեն-2 դիսուլֆոբորիդների-1,4 սիսթեմը և նրանց փոխազդեցությունն
ամինոմիացությունների հետ**

1,2-էթանդիսուլֆոբորիդը ի տարբերություն ուրիշ α - ω -ալկանդիսուլֆոբորիդների ամոնիակի և ամինների հետ փոխազդելիս անջատում է SO_2 և HC , առաջացնելով համապատասխան վինիլսուլֆամիդ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ նույնանման փոխարկման են ենթարկվում բուտեն-2-, 2-քլորբուտեն-2- և 2-մեթիլբուտեն-2-դիսուլֆոբորիդ-1,4-ները, որոնք անալոգ սլայմաններում առաջացնում են 1,2-բուտադիենսուլֆամիդներ:

Այս յուրահատուկ ռեակցիան կարելի է բացատրել վինիլ խմբի առկայությամբ, որի շնորհիվ բուտեն-2-դիսուլֆոբորիդ 1,4-ները նմանվում են 1,2-էթանդիսուլֆոբորիդին:

Վերոհիշյալ բուտենդիսուլֆոբորիդները սինթեզված են բիս. թիոմիզանյութի համապատասխան S,S-ածանցյալների աղերի քլորացումից ջրային միջավայրում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆ ՈՒԹՅՈՒՆ

¹ П. В. Клутербак, И. Б. Коэн, J. Chem. Soc. 121, 120 (1922). ² И. В. Грифин, Д. Х. Хей, J. Chem. Soc. 1952, 3334. ³ Г. Шройтер, Ann. 418, 161 (1919). ⁴ Г. Шройтер, Герцбуг, Ber 38, 3391 (1905). ⁵ В. Аутенрит, П. Рудольф, Ber. 34, 3467 (1901), ⁶ В. Аутенрит, И. Кобургар, Ber. 36, 3626 (1903). ⁷ Циглер, И. В. Спраг, Org. Chem. 16, 621 (1951). ⁸ И. Тиле, Ann. 308, 339 (1899). ⁹ В. О. Бабаян, ДАН АрмССР, XIX, 41 (1954). ¹⁰ Л. В. Клеменс, М. Т. Лефлер, Ам. пат. 545876; СА 46, 3073 (1952). ¹¹ Ф. Азингер, и др., Ber. 74, 41 (1941).