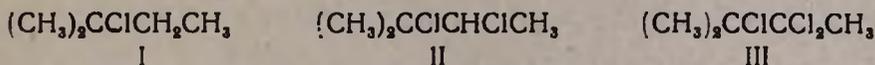


Г. Т. Есяян

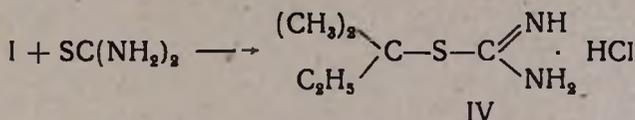
Взаимодействие тиомочевины с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3,-трихлор-2-метилбутанами

Как известно, при взаимодействии тиомочевины с активными галоидосоединениями образуются S-производные изотиомочевины (соли тиурония), которые могут служить исходным сырьем для различных соединений серы (меркаптанов, сульфохлоридов и др.).

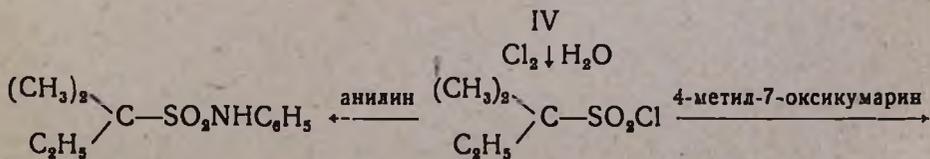
Реакция ди- и полигалоидсоединений с тиомочевинной мало изучена. Нам казалось интересным исследовать взаимодействие тиомочевины с некоторыми хлорпроизводными изопентанов, которые могут быть получены на базе углеводородов C₅ нефти. Были взяты следующие хлориды:

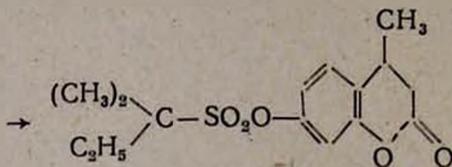


Наши опыты показали, что 2-хлор-2-метилбутан реагирует с тиомочевинной нормально с образованием соли изотиурония:



Даже при большом избытке хлорида продукт реакции содержит примесь тиомочевины, удалить которую весьма трудно; его строение как соли изотиурония доказано тем, что, как характерно для этого ряда, он растворяется в воде, этаноле, метаноле, ацетоне, но не растворяется в бензоле и эфире; с пикриновой кислотой дает пикрат; при его хлорировании в водной среде выделяется тяжелое масло со слезоточивым действием—соответствующий сульфохлорид, который реагирует с амидами и фенолами, образуя сульфамиды и сульфозэфиры. Нами получены и охарактеризованы два кристаллических производных этого сульфохлорида—анилид и 4-метил-7-кумариловый эфир 2-метилбутансульфоокислоты-2:





2,3-Дихлор-2-метилбутан и 2,3,3-трихлор-2-метилбутан в отличие от монохлорида не образуют соли изотиурония, а дают, по-видимому, так называемые соединения включения [1], имеющие постоянный состав (3 молекулы тиомочевинны на молекулу хлорида). В литературе имеются указания на образование соединений включения тиомочевинны с галоидопроизводными углеводородов с прямой углеводородной цепью [2].

Соединение из 2,3,3-трихлор-2-метилбутана относительно более стойко, чем соединение из дихлорида. Так, последнее в эфире уже на холоду практически нацело распадается на компоненты—хлорид и тиомочевину. Соединение из трихлорида в этих условиях заметно не изменяется; для его разложения требуется значительное нагревание. Оба соединения при отгонке с водяным паром распадаются на тиомочевину и соответствующий исходный хлорид.

Экспериментальная часть

*Взаимодействие 2-хлор-2-метилбутана с тиомочевинной.**

Раствор 3,8 г (0,05 моля) тиомочевинны и 8 г (0,075 моля) хлорида (1) в 20 мл метанола кипятился в течение 9 часов. Растворитель отгонялся на водяной бане. Остаток после охлаждения закристаллизовывался. Кристаллы промывались теплым бензолом и сушились на воздухе. Вес 7,6 г. После многократных перекристаллизаций из этанола т. пл. 64—65°. Судя по данным анализа, вещество содержит примесь тиомочевинны.

Из 0,25 г соли изотиурония и 0,3 г пикриновой кислоты получено 0,3 г пикрата с т. пл. 185° (из этанола).

Найдено %: N 19,50; S 9,15

$C_{12}H_{17}O_7SN_3$. Вычислено %: N 18,66; S 8,53.

Раствор 10 г соли изотиурония в 50 мл воды хлорировался при охлаждении льдом до насыщения. Выделившееся тяжелое масло экстрагировалось эфиром. Эфирный экстракт промывался водой, сушился над сернистым натрием. Остаток—подвижная жидкость желтоватого цвета с резким запахом и слезоточивым действием. Вес 4 г. Перегоняется в вакууме с разложением.

Анилид 2-метилбутансульфокислоты-2. К раствору 1,8 г сырого сульфохлорида (0,01 моля) в 30 мл эфира прибавлялось 2 г анилина (0,02 моля). Реакционная смесь кипятилась в течение одного часа;

* В проведении этих опытов принимали участие С. А. Петросян и А. А. Бабаян.

эфирный раствор отфильтровывался от осадка соли аналина. Остаток после удаления эфира растворялся в 5%-ном растворе едкого натра; щелочной раствор отфильтровывался, и сульфамид осаждался серной кислотой. Вес 1,2 г (выход 52,2%), т. пл. 97—99° (из этанола).

Найдено %: N 6,69

$C_{11}H_{17}O_2NS$. Вычислено %: N 6,17.

4-Метил-7-кумариловый эфир 2-метилбутансульфокислоты-2 получен в условиях синтеза других кумариловых сульфозэфиров [3]. Смесь 1,8 г (0,01 моля) 4-метил-7-оксикумарина, 2 г безводного поташа и 1,8 г сульфохлорида в 30 мл ацетона кипятилась в течение 6 часов. Реакционная смесь отфильтровывалась, фильтрат выпаривался на воздухе. Кристаллический остаток промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился на воздухе. Вес 1,7 г (выход 54,8%), т. пл. 160° (из водного ацетона).

Найдено %: S 10,56

$C_{13}H_{18}O_5S$. Вычислено %: S 10,32.

Взаимодействие 2,3-дихлор-2-метилбутана с тиомочевинной. К раствору 1,9 г (0,025 моля) тиомочевины в 50 мл теплого метанола прибавлялось 3,5 г (0,025 моля) дихлорида (II); образовавшийся объемистый осадок отфильтровывался, промывался небольшим количеством этанола и сушился на воздухе. Вес 0,9 г.

Найдено %: Cl 18,20; S 27,80; N 24,69

$C_5H_{10}Cl_2 \cdot 3SC(NH_2)_2$. Вычислено %: Cl 19,20; S 26,01; N 22,77.

Несколько заниженное содержание хлора и завышенное содержание серы и азота дают основание предполагать, что вещество уже при комнатной температуре теряет дихлорид (II). Этот распад имеет место очень быстро при нагревании; т. пл. 170—171°; проба смешения с тиомочевинной имеет т. пл. 173—174°.

К 1 г продукта присоединения прибавлено 10 мл эфира; после получасового стояния вес остатка 0,7 г.

Найдено %: Cl 3,3; S 40,62; N 33,98 (для тиомочевины %: S 42,10; N 36,84).

Взаимодействие 2,3,3-трихлор-2-метилбутана с тиомочевинной. К раствору 3 г тиомочевины в 60 мл теплого этанола прибавлено 2,2 г трихлорида (III). Образовавшийся объемистый осадок выделен, как в случае дихлорида (II). Вес 3,2 г, т. пл. 184—184,5°.

Найдено %: Cl 26,10; S 24,45; N 20,85

$C_5H_9Cl_3 \cdot 3SC(NH_2)_2$. Вычислено %: Cl 26,39; S 23,79; N 20,82.

0,5 г этого продукта нагревалось на песочной бане выше температуры плавления; на стенках пробирки образовался тонкий слой трихлорида; т. пл. 180° (в запаянном капилляре); по литературным данным, т. пл. трихлорида (III) 182—183° [4].

Три- (III) и дихлорид (II) выделяются в чистом виде при перегонке с водяным паром соответствующих продуктов присоединения с тиомочевинной.

Выводы

Изучена реакция тиомочевины с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлор-2-метилбутанами. Показано, что в первом случае образуется соль изотиурония, а в остальных, по-видимому, соединения включения, содержащие 3 молекулы тиомочевины на молекулу хлорида.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 IX 1959

Հ. Ց. Շալայան

ԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՔԼՈՐ-, 2,3-ԴԻՔԼՈՐ- ԵՎ 2,3,3-ՏՐԻՔԼՈՐ-2-ՍԵԹԻԼՓՈՒՏԱՆՆԵՐԻ ԶԵՏ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել թիոմիզանյութի ռեակցիան իզոպենտանի մի քանի քլոր ածանցյալների հետ:

Ինչպես հայտնի է թիոմիզանյութը ռեակցիայի մեջ է մտնում ակտիվ հալոգենալկիլների հետ, առաջացնելով իզոթիոմիզանյութի ածանցյալներ (թիուրոնիումի աղեր): Թիոմիզանյութի ռեակցիան դի- և պոլիհալոգեն ալկիլների հետ քիչ է ուսումնասիրված:

Մեր փորձերը ցույց տվին, որ 2-քլոր-2-մեթիլբուտանը թիոմիզանյութի հետ տալիս է ռեակցիայի նորմալ պրոդուկտ (2-մեթիլբուտիլ-2)-իզոթիոմիզանյութի քլորջրածնալին աղը: Ինչպես բնորոշ է այդ խմբի միացությունների համար, այն լուծվում է ջրում, ացետոնում, ցածր սպիրտներում, բայց չի լուծվում ուրիշ սովորական օրգանական լուծիչներում. առաջացնում է պիկրատ. ջրալին միջավայրում նրան քլորելիս ստացվում է համապատասխան սուլֆոքլորիդը, որը անիլինի և 4-մեթիլ-7-օքսի կոմարինի հետ տալիս է բյուրեղալին ածանցյալներ՝ 2-մեթիլբուտան-2-սուլֆոթթվի անիլիդ և 4-մեթիլ-7-կոմարին-լալին էսթեր:

Ի տարբերություն 2-քլոր-2-մեթիլբուտանից 2,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտանը և 2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլբուտանը թիոմիզանյութի հետ չեն առաջացնում իզոթիուրոնիումի աղ, այլ տալիս են հավանաբար ռենբառման միացություններ՝ որոնք ունեն հաստատուն բաղադրուկուն (թիոմիզանյութի 3 մոլեկուլ՝ քլորի լուրաքանչյուր մոլեկուլի համար): Տրիքլորիդից ստացված միացությունը համեմատաբար պակի կալուն է, քան դիքլորիդից ստացվածը: Երկու միացություններն էլ ջրալին գոլորշիներով թորելիս քայքայվում են, տալով թիոմիզանյութ և համապատասխան քլորիդը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. К. Крамер, Соединения включения. ИЛ, Москва, 1958.
2. Исп. пат. 205218 (1952) [С. А. 49, 4711 (1955)].
3. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 353 (1957).
4. Д. В. Тищенко, ЖОХ 8, 1232 (1938).