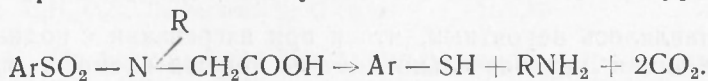


Л. Н. НИКОЛЕНКО, К. К. БАБИЕВСКИЙ и В. А. КОПТЮГ

ДЕЙСТВИЕ ВОДНОГО МЕТИЛАМИНА
НА АРИЛСУЛЬФОНИЛГЛИЦИНЫ И ИХ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 28 V 1953)

Ранее одним из нас установлено (1), что нагревание арилсульфонилглицинов и их N-замещенных с водным аммиаком приводит к образованию меркаптосоединений, углекислоты и аминов по уравнению:



Образование дифенилдисульфида и углекислоты отмечено также при декарбоксилировании α -(бензолсульфамино)-пропионовой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ в присутствии пиридина и уксусного ангидрида (2).

Продолжая исследования реакции N-сульфаминокислот, нами неожиданно установлено, что при нагревании бензолсульфониламиноуксусной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{COOH}$ не с раствором аммиака, а с водным метиламином образуется метиловый эфир тиофенола $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SCH}_3$.

Нагревание бензосульфонилглицина с 20% водным метиламином производилось в запаянной трубке при температуре 240°. Реакционная масса содержит под слоем слабо окрашенного раствора метиламина метиловый эфир тиофенола в виде темножелтого масла. Выход тиоэфира достигает 66,5% теории. Аналогичное расщепление с образованием тиоэфиров осуществлено и для ряда других арилсульфонилглицинов и их N-замещенных.

Условия реакции нагревания арилсульфониламино кислот с 20% водным раствором метиламина и результаты ее сведены в табл. 1.

Таблица 1

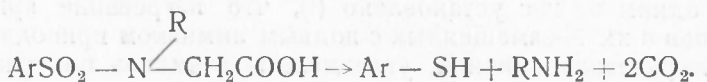
| Исходный продукт | Условия реакции | | Продукт реакции | | |
|---|---------------------|----------|---|---------------------|--|
| | продолжит. в час | т-ра в ° | формула | выход в % теории | т. кип. в ° и давл. в мм рт. ст. |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{COOH}$ | 8 | 260 | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SCH}_3$ | 67,3 | 70/8 |
| $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{COOH}$ | 7 | 240 | $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SCH}_3$ | 60 | 94/16 |
| $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2\text{COOH}$ | 6 | 240 | $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SCH}_3$ | 50,2 | 66/3 |
| $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ | 6 | 270 | $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SCH}_3$ | 67 | 147/22 |
| $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2\text{COOH}$ | 4 | 260 | $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7 - \text{SCH}_3$ | 68 | т. пл. 50—51° |

Как видно из табл. 1, при взаимодействии бензол-, *n*-толуол-, β -нафтилсульфонилглицинов, *n*-толуолсульфонил-*N*-фенилглицина, а также *n*-толуолсульфонил- α -аланина с метиламином в качестве основного продукта реакции образуется метиловый эфир соответствующего сульфокислоте тиофенола.

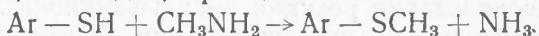
Наряду с тиоэфирами в реакционной массе, как и в случае действия аммиака на *N*-замещенные арилсульфонилглицины, обнаружена углекислота и амин. Так например, при нагревании *n*-толуолсульфонил-*N*-фенилглицина $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2\text{COOH}$ с метиламином образуются метил-*n*-толуилсульфид $n\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SCH}_3$, углекислота и анилин.

Количественное определение углекислоты и анилина показало, что 1 молю выделенного тиоэфира соответствует 1 моль анилина и около 1,5 моля CO_2 .

Как было указано ранее (1), взаимодействие арилсульфонилглицинов с аммиаком можно представить схемой



Представлялось вероятным, что и при нагревании с водным метиламином реакция первоначально идет по той же схеме с последующим взаимодействием тиофенола с метиламином. Нами установлено, что нагревание тиофенолов (тиофенол, тиокрезол, *n*-хлортиофенол) с водным метиламином в условиях распада арилсульфонилглицинов действительно приводит к превращению их в соответствующие тиоэфиры. Реакция, очевидно, проходит по схеме:



Насколько нам известно, до сего времени алкилирование при помощи алкиламинов было осуществлено лишь применительно к лейкосоединениям аминокантрахинонов (7).

Экспериментальная часть

Опыт 1. 6 г бензолсульфонилглицина нагревались в запаянной трубке в течение 8 час. при 240° с 30 мл 20% метиламина. После вскрытия трубки реакционная масса разделялась в делительной воронке и нижний маслянистый слой перегонялся в вакууме. Т. кип. 70° при 8 мм рт. ст. Получено 2,3 г (66,5% теории) метилового эфира тиофенола с n_D^{25} 1,5833 (по литературным данным, n_D^{25} 1,5832 (3)).

Найдено %: С 61,54; 61,47; Н 6,59; 6,49
 $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$. Вычислено %: С 61,72; Н 6,49

С целью идентификации полученный тиоэфир сульфохлорировался и сульфохлорид (т. пл. $41-42^\circ$) без очистки переводился в *n*-тиоанизолсульфамид (т. пл. $165-165,5^\circ$, литературные данные $164-165^\circ$ (4)). Смешанная проба полученного амида с *n*-тиоанизолсульфамидом с той же температурой плавления понижения температуры плавления не дала.

Опыт 2. В реакционной массе, полученной нагреванием в течение 7 час. при 240° 2 г (0,008 г-моль) *n*-толуолсульфонилглицина с 10 мл 20% метиламина определялось содержание углекислоты. Определение велось вытеснением CO_2 из сернокислотного раствора и улавливанием в U-образной трубке аскаритом. Количество образовавшейся углекислоты составляет 0,3300 г (0,0075 г-моль). Выделено 0,85 г (0,0062 г-моль) метилового эфира *n*-тиокрезола с т. кип. $94^\circ / 16$ мм.

Опыт 3. 4 г *n*-толуолсульфонилглицина нагревались в течение 7 час. при 240° с 20 мл 20% метиламина. Выделено 1,5 г (62,2% теор.)

рии) метилового эфира *n*-тиокрезола с т. кип. 94° при 16 мм и n_D^{20} 1,5725.

Опыт 4. 4 г *n*-толуолсульфонил-N-фенилглицина в течение 6 час. при температуре 240° нагревались с 20 мл 20% раствора метиламина. После подкисления реакционной массы соляной кислотой выделено 0,91 г (50,2%) метилового эфира *n*-тиокрезола. Экстракцией эфиром подщелоченного водного слоя отделен анилин, который после отгонки эфира диазотировался 0,1 *N* раствором нитрита натрия. Определено 0,639 г анилина (52,3% теории).

Опыт 5. 1,14 г тиокрезола (т. пл. 44—45°) нагревалось в запаянной трубке в течение 6 час. при 240° с 10 мл 20% метиламина. Разделением реакционной массы получено 1,06 г (87% теории) метил-*n*-толилсульфида с т. кип. 213—215° и n_D^{16} 1,5756. 0,2 г полученного метил-*n*-толилсульфида окислялось перекисью водорода в уксусной кислоте (5). Выделено 0,17 г метил-*n*-толилсульфона с т. пл. 87°. После перекристаллизации из воды получен продукт с т. пл. 88°. По литературным данным (5) т. пл. 89°.

Найдено %: С 56,24; 56,36; Н 6,01; 6,12
С₈H₁₀O₂S. Вычислено %: С 56,47; Н 5,89

Опыт 6. Из реакционной массы, полученной нагреванием 1,73 г *n*-хлортиофенола с 10 мл 20% метиламина в течение 6 час. при 240°, выделено 0,89 г (59% теории) метил-*n*-хлорфенилсульфида с т. кип. 170—172° (по литературным данным т. кип. 170° (6)).

Московский химико-технологический
институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
27 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Николенко, ДАН, 87, 775 (1952). ² R. Wiley, N. Smith, J. Am. Chem. Soc., 73, 4719 (1951). ³ C. Suter, *ibid.*, 54, 4207 (1932). ⁴ H. Burton P. Hu, J. Chem. Soc., 604 (1948). ⁵ T. h. Zincke, W. Frohneberg, Ber., 43, 848 (1910). ⁶ K. Brand, W. Groebe, J. pr. Chem., (2), 108, 2 (1924). ⁷ Англ. пат. 507206, Chem. Abstr., 34, 450 (1940); Герм. пат. 722593, Chem. Abstr., 37, 5080 (1943); Англ. пат. 442726, Zbl., II, 1251 (1936).