

В. И. ЯКОВЛЕВ и Н. И. ПУТОХИН

СУЛЬФИРОВАНИЕ И АМИДИРОВАНИЕ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ В РЯДУ ТИОФЕНА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 25 I 1954)

Нами уже было показано (¹), что 2-тиениламин в условиях стабилизирующего действия хлорного олова способен образовывать достаточно устойчивое диазосоединение, вступающее в реакции азосочетания с различными производными бензола и тиофена. Были синтезированы смешанные бензольно-тиофеновые и чисто тиофеновые азосоединения, имеющие характер азокрасителей.

Производные тиениламина, особенно с заместителями второго порядка, могут диазотироваться уже без применения стабилизирующих средств. Среди них представляет большой интерес не описанный в литературе амид сульфокислоты тиофенамина, представляющий аналог белого стрептоцида в ряду тиофена.

Известно, что тиофен и его гомологи сульфируются конц. H_2SO_4 значительно легче бензола, но конц. H_2SO_4 вместе с сульфированием осмоляет тиофен и его производные.

Хорошо сульфируется тиофен с образованием дисульфокислот без осмоления при помощи пиридинсульфотриоксида (²).

В качестве сульфлирующего агента может быть взята и хлорсульфоновая кислота. Образующиеся сульфохлориды являются реакционноспособными соединениями с легкоподвижным хлором, способным замещаться на другие группы атомов. Поэтому для получения сульфамидных производных сульфированию хлорсульфоновой кислоты надо отдать предпочтение перед другими методами сульфирования.

В связи с сульфированием тиофена и его производных хлорсульфоновой кислотой, мы встретились с большими трудностями (³).

Хлорангидриды соответствующих сульфокислот выделить нам не удалось, но мы показали, что, обрабатывая аммиаком раствор хлорангидрида на холоду, довольно легко получается амид соответствующей сульфокислоты.

Этим путем мы синтезировали амид сульфокислоты аминотиофена (тиениламиносульфамид), который легко диазотируется обычным способом и при сочетании с тиениламином (в виде двойной соли с хлорным оловом) образует сульфамид азосоединения (сульфамид солянокислого тиенилазотиениламина $\text{NH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$).

К последнему продукту мы подошли и иначе — сульфированием и амидированием предварительно ацелированной азокраски (солянокислого тиенилазотиениламина) с последующим омылением ацетогруппы.

Сочетанием диазосульфамидобензола с тиениламином получено сульфамидное производное, содержащее одновременно и бензольное и

тиофеновое кольцо (хлоргидрат 2-тиениламино-5-азо-*n*-сульфамидобензола $\text{NH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{SNH}_2 \cdot \text{HCl}$).

Кратко описываем синтез этих производных тиофена.

1. Тиениламиносульфамид и его азопроизводные. Сульфамид ацеттиофенида. К 8,3 г хлорсульфоновой кислоты, охлажденной до 3—6°, постепенно при перемешивании и охлаждении прибавляют 2,1 г ацеттиофенида, полученного из двойной соли солянокислого тиениламина и хлорного олова описанным в литературе ⁽⁴⁾ способом. Затем реакционную массу нагревают на водяной бане в течение 1½—2 час. при 60—70° и после охлаждения до 10° выливают струйкой на лед.

Сульфохлорид ацеттиофенида не выделяется в кристаллическом виде даже при сильном охлаждении, поэтому его переводят в сульфамид ацеттиофенида. Раствор сульфохлорида ацеттиофенида при перемешивании выливается в 100 мл аммиака с 30 г льда.

Раствор перемешивается в течение 2 час. и затем выпаривается на водяной бане при 50—60°. Остаток от выпаривания растворяется в метиловом спирте, фильтруется и разбавляется большим количеством эфира.

Образующийся при этом осадок сульфамида ацеттиофенида отсасывают, промывают эфиром и сушат в эксикаторе. Выход 1,85 г (около 60% от теории).

Найдено %: S 28,01
 $\text{NH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{SNHCOCH}_3$. Вычислено %: S 28,09

Сульфамид аминотиофена. 1,4 г сульфамида ацеттиофенида нагревается в течение ½ часа с 14 мл 18,4% H_2SO_4 в колбочке с обратным холодильником. Из реакционной смеси нагреванием до 125° с нисходящим холодильником отгоняют уксусную кислоту. Затем смесь охлаждается до 20°, нейтрализуется аммиаком и выпаривается до суха на водяной бане. Остаток растворяют в метиловом спирте и осаждают эфиром сульфамид аминотиофена, представляющим порошок со слабым кремоватым оттенком. Выход 1,1 г.

Найдено %: S 35,79
 $\text{NH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{SNH}_2$. Вычислено %: S 35,99

Солянокислый сульфамид тиенилазотиениламин. 0,4 г сульфамида аминотиофена в 5 мл воды и 0,5 мл 10% HCl диазотируют при 0° раствором 0,16 г NaNO_2 в 3 мл воды. Диазораствор постепенно приливают в охлажденный до 3—4° раствор 1,5 г двойной соли тиофенамина и хлорного олова в 10 мл воды с 1 мл 10% HCl . Через 2 часа осадок отсасывают, промывают холодной водой и сушат при 70°. Выход 0,4 г (около 55% теории).

Найдено %: S 29,51
 $\text{NH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{SNH}_2 \cdot \text{HCl}$. Вычислено %: S 29,62

Сульфамид тиенилазотиениламина. Сульфамид тиофеновой азокраски был получен также из готовой азокраски (солянокислый тиенилазотиениламин), которая вначале ацетилировалась, затем сульфировалась хлорсульфоновой кислотой, амидировалась, и после омыления ацетогруппы продукт омыления извлекался метиловым спиртом. Эти операции проводились аналогично вышеописанному. Выход продукта около 50% теории.

Найдено %: S 33,1
 $\text{NH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{SNH}_2$. Вычислено %: S 33,37

2. Сульфамид солянокислого бензолазотиениламина. 2 г белого стрептоцида в 13 мл воды с 6 г льда и 3,4 г конц. HCl диазотируют при 0° раствором 0,8 г NaNO_2 в 3 мл воды.

Диазораствор сочетают с раствором 6,2 г двойной соли тиениламина в 20 мл воды с 6,2 г конц. HCl. Осадок через 2 часа отсасывают, перекристаллизовывают из горячей воды, сушат при 80°. Выход 80—85% теории.

Найдено %: S 19,68; 20,23; 19,55
NH₂SO₂·C₆H₄N₂·C₄H₂SNH₂·HCl. Вычислено %: S 20,12

Куйбышевский индустриальный институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
31 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Путохин, В. И. Яковлев, ДАН, 96, № 2 (1954). ² А. П. Терентьев, Л. А. Казицына, ДАН, 55, № 7, 631 (1947); Л. А. Казицына, Сульфирование фурана и его гомологов, Диссертация, М., 1946. ³ О. Ю. Магидсон, М. В. Рубцов, ЖОХ, 10, в. 8, 756 (1940); М. В. Рубцов, ЖОХ, 10, в. 9, 831 (1940). W. Steinkopf, Die Chemie des Thiophens, 1941.