

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

**Ж У Р Н А Л
О Р Г А Н И Ч Е С К О Й
Х И М И И**

Т о м И I

О Т Д Е Л Ь Н Ы Й О Т Т И С К



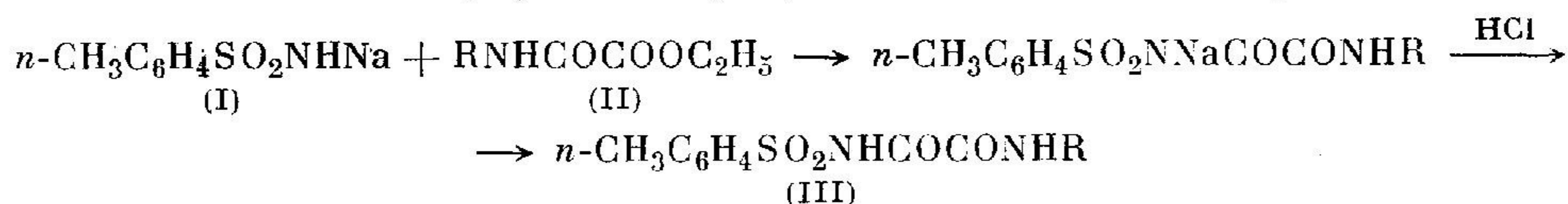
**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1966 ЛЕНИНГРАД**

АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

X. КОНДЕНСАЦИЯ ЭФИРОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСАМИНОВЫХ КИСЛОТ
С *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФАМИДОМ

П. А. Петюнин, В. П. Черных

Замещенные амиды арилсульфонилоксаминовых кислот получают при взаимодействии эфиров оксаминовых кислот с солями арилсульфамидов [1]. В данной работе более детальному исследованию была подвергнута конденсация *n*-толуолсульфамида (I) с эфирами N-замещенных оксаминовых кислот (II) [2] в присутствии метилата натрия.



На примере конденсации сульфамида с этиловым эфиром N-метилоксаминовой кислоты (II, R = CH₃) установлено, что наиболее высокие выходы N-метиламида *n*-толуолсульфонилоксаминовой кислоты получают в том случае, когда на 1 моль сульфамида берется 1.2 моля эфира. Так, при мольном соотношении 1 : 1 выход 48%, 1 : 1.1 — 54.5%, 1 : 1.2 — 72%.

Интересно было также изучить влияние природы заместителей в фенильном ядре при азоте в эфирах (II) на легкость конденсации. Опыты проводили в одинаковых условиях: на 0.02 моля соли (I) брали 0.024 моля соответствующего эфира (II) в 30 мл абсолютного метанола и прибавляли несколько кристалликов фенолфталеина. Реакционную массу нагревали на водяной бане. Конец реакции определяли по исчезновению малинового окрашивания. Оказалось, что при R = *n*-NO₂C₆H₄ реакция заканчивается за 15 минут, при R = C₆H₅ — за 60 минут, при R = *n*-CH₃OC₆H₄ — за 90 минут. Очевидно, электрофильные заместители повышают, а нуклеофильные — понижают скорость реакции.

Попытка провести конденсацию сульфамида с этиловым эфиром N,N-диэтилоксаминовой кислоты в вышеописанных условиях не имела успеха.

Амиды (III) — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в обычных органических растворителях; обладают кислыми свойствами.

Замещенные амиды *n*-толуолсульфонилоксаминовой кислоты (III)

| R в формуле (III) | Выход (в %) | Т. пл. (растворитель для кристаллизации — этанол) | Найдено | | Формула | Вычислено | |
|--|----------------|---|---------|-------|---|-----------|-------|
| | | | % N | экв. | | % N | экв. |
| H | 54 | 146—147° [3] ^a | — | — | C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ S | — | — |
| CH ₃ | 72 | 155—156 | 11.05 | 257.8 | C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ S | 10.93 | 256.3 |
| <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ | 51 | 95—96 ^b | 9.17 | 311.5 | C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ S | 8.98 | 312.4 |
| CH ₂ =CHCH ₂ | 67 | 148—149 | 10.09 | 283.0 | C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ S | 9.93 | 282.3 |
| C ₆ H ₅ CH(CH ₃) | 91 | 156—157 | 8.25 | 345.6 | C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄ S | 8.09 | 346.4 |
| цикло-C ₆ H ₁₁ | 95 | 217—218 | 8.72 | 323.1 | C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₄ S | 8.64 | 324.4 |
| C ₆ H ₅ | 74 | 222—223 | 8.95 | 320.2 | C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S | 8.81 | 318.4 |
| 4-O ₂ NC ₆ H ₄ | 55 | 289—290 ^b | 11.63 | 362.1 | C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₆ S | 11.57 | 363.4 |
| 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ | 51 | 199—200 | 8.20 | 347.8 | C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₅ S | 8.05 | 348.3 |

Примечание. Растворители для кристаллизации: а) — вода, б) — водный этанол, в) — водный диметилформамид.

и титруются щелочью в присутствии фенолфталеина как одноосновные кислоты (см. таблицу).

Высокий выход продуктов реакции (до 95%) и легкость проведения эксперимента позволяют рекомендовать эту реакцию в качестве препаративного метода получения замещенных амидов арилсульфонилоксиаминовых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-**М**етиламид *n*-толуолсульфонилоксиаминовой кислоты. К метилату натрия, полученному из 0.23 г (0.01 г-ат.) натрия и 12 мл безводного метанола, последовательно прибавляют 1.71 г (0.01 г-мол.) соединения (I), 1.57 г (0.012 г-мол.) соединения (II, R=CH₃) и несколько кристалликов фенолфталеина, нагревают на водяной бане до исчезновения малинового окрашивания (не менее 3 часов); отгоняют большую часть метанола, прибавляют 5-кратное количество воды и отфильтровывают не вошедший в реакцию сульфамид. К фильтрату прибавляют соляную кислоту (1 : 1) до кислой реакции, выделившийся осадок фильтруют и сушат на воздухе. Выход 1.85 г. Аналогично получают другие амиды (III).

Этиловый эфир *n*-амилоксиаминовой кислоты (II, R=*n*-C₅H₁₁) получают, прибавляя 26.1 г (0.3 г-мол.) *n*-амиламина к 57 г (0.39 г-мол.) диэтилоксалата в 100 мл этанола (температура не выше 3°). После исчезновения щелочной реакции отгоняют этанол, остаток перегоняют в вакууме. Выход 38.5 г (69%). Т. кип. 160—162° (20 мм), d_4^{20} 1.0120, n_D^{20} 1.4240. Найдено %: N 7.57. C₉H₁₇NO₃. Вычислено %: N 7.49.

Выводы

В случае конденсации *n*-толуолсульфамида с эфирами **N**-замещенных оксаминовых кислот в присутствии метилата натрия наибольшие выходы получают при мольном соотношении реагентов 1 : 1.2 соответственно. Электроноакцепторные группы в фенильном ядре при амидном азоте облегчают реакцию, а электронодонорные — затрудняют ее.

Литература

- [1] П. А. Петюнин, В. П. Черных, Н. Н. Валяшко, Сб. ЖОХ «Биол. акт. соед.», 158 (1965). — [2] К. А. de Vries, Zbl., 1942, II, 2255; Н. Клингер, Lieb. Ann., 184, 263 (1877); П. А. Петюнин, ЖОХ, 22, 701 (1952). — [3] С. И. Бурмистров, Укр. хим. ж., 24, 624 (1958)

Поступило в Редакцию
21 января 1965 г.
ЖОрХ, т. 2, в. 2

Харьковский
фармацевтический институт