

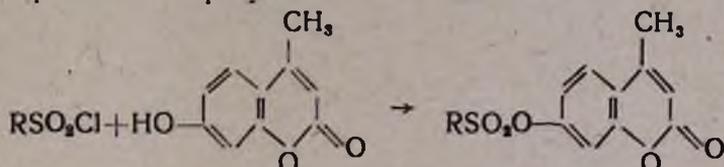
Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение II. Синтез 4-метил-7-кумариловых сульфозэфиров

В предыдущем сообщении [1] были описаны некоторые эфиры γ -хлоркротилсульфокислоты, в том числе 4-метил-7-кумариловый, оказавшийся активным против клещей. Известно, что 0,0-диэтил-0-4-метил-7-кумариловый эфир другой кислоты—тиофосфорной, является весьма эффективным инсектицидом и акарицидом [2]. Это побудило нас синтезировать 4-метил-7-кумариловые эфиры некоторых сульфокислот. Изучение инсектицидных и акарицидных свойств этих эфиров позволит установить связь между строением кислотного остатка и их активностью и выявить наиболее эффективные соединения.

Кумариловые эфиры сульфокислот нами получались аналогично ранее описанному 4-метил-7-кумариловому эфиру γ -хлоркротилсульфокислоты—взаимодействием 4-метил-7-оксикумарина с хлорангидридами сульфокислот в присутствии оснований:



Были взяты: метил-, этил-, пропил-, изопропил-, пропенил-, аллил-, бутил-, изобутил-, октил-, бензил-, бензолсульфохлориды.

Применение поташа в качестве щелочного реагента в среде ацетона в большинстве случаев дало хорошие результаты. Несколько хуже идет реакция в присутствии водного раствора едкого натра. Применение пиридина выгодно только в случае сульфохлоридов с аллильным радикалом. В присутствии поташа и едкого натра хлорангидриды, содержащие фенильный радикал и нормальную насыщенную углеродную цепь, дают, как правило, лучшие выходы эфиров, чем сульфохлориды с углеродной цепью изостроения и ненасыщенной, в особенности, аллильной группировкой; к последним должен быть отнесен и бензилсульфохлорид, содержащий радикал, по своему влиянию на связанные с ним функциональные группы аналогичный аллильному радикалу.

Указанные различия в выходах эфиров, в зависимости от строения кислотного остатка и условий реакции, можно объяснить различиями в относительных скоростях реакции образования эфира с одной стороны и реакций исходного сульфохлорида и образовавшегося эфира со щелочным реагентом, с другой. Такое объяснение согласуется с тем, что в водной среде, где условия для указанных побочных реак-

ций более благоприятны, выход эфира, как правило, относительно низкий.

Все синтезированные 4-метил-7-кумариловые эфиры сульфокислот кристаллические, бесцветные вещества; практически не растворяются в воде, более или менее растворимы в обычных органических растворителях, плохо растворяются в минеральных маслах.

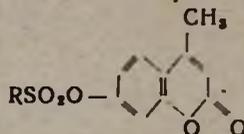
Инсектицидные и акарицидные свойства полученных эфиров изучаются на Паракарской экспериментальной базе Института земледелия МСХ Армянской ССР. Данные испытаний показывают, что помимо ранее описанного 4-метил-7-кумарилового эфира γ -хлоркротилсульфокислоты [1] другие 4-метил-7-кумариловые эфиры, как например, эфиры *n*-бутил- и изобутилсульфокислот также обладают высокой акарицидной активностью. Более подробно об инсектицидных и акарицидных свойствах 4-метил-7-кумариловых эфиров будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

4-Метил-7-оксикумарин нами получен конденсацией ацетоуксусного эфира с резорцином [3]. Алкансульфохлориды получены из соответствующих тиоцианатов [4], бензилсульфохлорид—из продукта конденсации хлористого бензила с тиомочевинной [4], пропил- [5] и аллил- [6] сульфохлориды—из солей соответствующих сульфокислот.

Синтез 4-метил-7-кумариловых эфиров

а) *В присутствии поташа в ацетоне.* К 5%-ному раствору 4-метил-7-оксикумарина в ацетоне прибавлялся сульфохлорид в не-



R	Выход эфира в %			Т. пл. в °С	% S	
	поташ + ацетон	NaOH + вода	пиридин		найдено	вычислено
CH ₃ —	80,9	73,0	—	163—164	12,97	12,60
CH ₃ —CH ₃ —	82,8	70,8	—	98	12,04	11,94
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	88,6	80,1	—	117—118	11,13	11,34
(CH ₃) ₃ CH—	70,9	70,9	—	120—121	11,26	11,34
CH ₃ —CH=CH—	71,9	35,7	—	105—106	10,99	11,43
CH ₃ —CH—CH ₃ —	48,6	28,6	54,5	112—113	11,32	11,43
CH ₃ —CCl=CH—CH ₃ —	43,9	31,7	71,9 ^[1]	129—130	—	—
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ —	94,6	62,8	32,4	87—88	10,79	10,80
(CH ₃) ₃ CH—CH ₃ —	81,1	70,3	—	100—10	10,60	10,80
CH ₃ —(CH ₂) ₇ —	62,5	35,7	—	62—63	8,90	9,09
C ₆ H ₅ —CH ₂ —	69,7	59,4	63,7	139	9,25	9,70
C ₆ H ₅ —	91,2	72,8	55,0	104—105	9,85	10,12

большом избытке (10—20%), а затем—тонкоразмельченный безводный поташ (избыток ~300%). Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов, оставлялась сутки при комнатной температуре и отфильтровывалась; от фильтрата отгонялся растворитель; сырой эфир обрабатывался 5%-ным раствором едкого натра, промывался водой и сушился на воздухе.

Чистый эфир получался путем перекристаллизации из водного ацетона.

б) *В присутствии водного раствора едкого натра.* К 20%-ному водному раствору едкого натра прибавлялись эквимолекулярные количества 4-метил-7-оксикумарина и сульфохлорида. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Осадок сырого эфира обрабатывался как указано выше.

в) *В присутствии пиридина.* К охлажденной льдом смеси 4-метил-7-оксикумарина и сульфохлорида (избыток 15—20%) постепенно прибавлялся большой избыток (600—800%) сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре на двое суток, затем сливалась в разбавленную соляную кислоту. Выделившийся эфир обрабатывался как в предыдущих случаях.

Выходы и характеристика полученных эфиров указаны в прилагаемой таблице. Для сравнения в таблице приведены и данные по получению ранее описанного 4-метил-7-кумарилового эфира γ -хлоркреотилсульфокислоты.

В ы в о д

Взаимодействием 4-метил-7-оксикумарина с метил-, этил-, пропил-, изопропил-, пропенил-, аллил-, бутил-, изобутил-, октил-, бензил- и бензолсульфохлоридами в присутствии оснований (поташ, едкий натр, пиридин) получены 4-метил-7-кумариловые эфиры соответствующих сульфокислот.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 4 V 1957

Հ. Ց. Մալյան և Ա. Գ. Վարդանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՔՐՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II: 4-Մեթիլ-7-կումարիլ սուլֆոէսթերների սինթեզը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդման մեջ նկարագրված էին γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթվի մի շարք էսթերներ, ալիլ թվում և 4-մեթիլ-7-կումարիլ էսթերը: Նկատի ունենալով, որ ալիլ միացութունը ցուցաբերեց ակարիցիդային ակտիվություն,

որը բնորոշ է և թիոֆոսֆորական թթվի 4-մեթիլ-7-կոմարիլ հալտնի էսթերի համար, հետաքրքիր էր սինթեզել մի շարք սուլֆոթթուների 4-մեթիլ-7-կոմարիլ էսթերները և պարզել թթվային ուղիկալի ազդեցությունը նրանց ինսեկտիցիդ-ակարիցիդալին հատկությունների վրա:

Հիմնալին միջավայրում (պոտաշ ապտոնի մեջ, կծու նատրիումի ջրային լուծույթ, պիրիդին) 4-մեթիլ-7-օքսիկոմարինի հետ մեթիլ-, էթիլ-, պրոպիլ-, իզոպրոպիլ-, պրոպենիլ-, ալիլ-, բուտիլ-, իզոբուտիլ, օկտիլ-, բենզիլ-, և բենզոլսուլֆոքլորիդների փոխադարձ ներգործությամբ ստացել ենք համապատասխան սուլֆոէսթերները:

Ցուլց ենք տվել, որ ֆենիլ խումբ և նորմալ հազեցած ածխաջրածնային շղթա պարունակող սուլֆոքլորիդներից պոտաշի և կծու նատրիումի դեպքում, որպես կանոն, համապատասխան էսթերներն ավելի լավ ելքով են ստացվում, քան ճյուղավորված, չհագեցած և հատկապես ալիլ խումբ պարունակող սուլֆոքլորիդներից: Պիրիդինի ներկայությամբ էսթերը լավ ելքով ստացվում է միայն ալիլային տիպի սուլֆոքլորիդների դեպքում:

Մեր նկարագրած 4-մեթիլ-7-կոմարիլսուլֆոէսթերները բյուրեղային նյութեր են, չեն լուծվում ջրում, լուծվում են սովորական օրգանական լուծիչներում, վատ են լուծվում համաքային լուղերում: Այդ միացությունների ինսեկտիցիդալին և ակարիցիդալին հատկություններն ուսումնասիրվում են Հայկական ՄՍՍ Գյուղատնտեսության Մինիստրության Երկրագործական ինստիտուտում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Թ. Եսայն, Գ. Մ. Մարձջանյան, Բ. Մ. Օգանեսյան, Ա. Կ. Սեսյան, Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 277 (1957).
2. Գ. Շրադեր, Успехи хим., 22, 712. (1953), Angew. Chem., 62, 471 (1950), E. F. Taschenberg, J. Econ. Entomol., 46, 394 (1953) [С. А., 48, 4750 (1954)].
3. А. Russel, I. R. Frye, Organic Syntheses, 21, 22 (1941).
4. Т. В. Johnson, J. В. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
5. А. Lambert, J. D. Rose, J. Chem. Soc., 1949, 46.
6. М. А. Белаус, Н. Я. Постовский, ЖОХ, 20, 1701 (1950).