ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XI, № 2, 1958 Химические науки

Г. Т. Есаян и А. Г. Варданян

# Исследования в области эфиров сульфокислот

## Сообщение III. О расщеплении эфиров сульфокислот под действием роданистых солей

По аналогии с тиоцианоалкиловыми эфирами карбоновых кислот, среди которых имеются активные инсектициды, представляло интерес синтезировать тиоцианоалкиловые эфиры сульфокислот. При попытке получить соединение этого ряда взаимодействием ранее синтезированного β-хлорэтилового эфира γ-хлоркротилсульфокислоты [1] с роданистым калием в этаноле нами было наблюдено расщепление исходного эфира на соль сульфокислоты и соответствующий тиоцианат:

$$CH_3CCl = CHCH_2SO_2OCH_2CH_2Cl \xrightarrow[\text{(этанол)}]{KSCN}$$

$$\rightarrow CH_3CCl=CHCH_2SO_2OK + NCSCH_2CH_2Cl$$

Подобное расщепление было ранее отмечено рядом авторов в случае взаимодействия аллил-, холестерил- и некоторых алкил-*п*-толуолсульфонатов с роданистым калием в водной среде [2].

Эти наблюдения побудили нас ближе исследовать реакцию расщепления сульфоэфиров под действием роданистых солей и установить связь между строением эфиров и их способностью к расщеплению. С этой целью был получен ряд хлоралкиловых, алкиловых, аралкиловых и ариловых эфиров *н*-бутан-, бензол- и γ-хлоркротил сульфокислот. Синтез этих соединений, часть которых ранее была описана, осуществлен обычным способом—взаимодействием сульфохлоридов с соответствующими гидроксилсодержащими соединениями в присутствии щелочей.

Изучение реакции этих эфиров с роданистым калием в этаноле показало, что алкиловые, хлоралкиловые и аралкиловые эфиры сульфокислот легко расщепляются, между тем как ариловые эфиры расщеплению не подвергаются. Кислотный радикал не оказывает заметного влияния на способность эфиров к расщеплению.

На примере ряда алкиловых и хлоралкиловых эфиров было показано, что расщепление сульфоэфиров имеет место и в присутствии других роданистых солей—роданистого натрия и аммония, в среде других растворителей—ацетона, а также в отсутствии влаги—в среде абсолютного спирта.

## Экспериментальная часть

### Синтез эфиров сульфокислот

Для синтеза сульфоэфиров известными способами были приготовлены γ-хлоркротилсульфохлорид [3] и н-бутансульфохлорид, а из исходных гидроксилсодержащих соединений—4-хлорбутанол-1 [4, 5].

Взаимодействие сульфохлоридов с гидроксилсодержащими соединениями проводилось в присутствии различных связывающих хлористый водород средств—поташ, водный едкий натр, сухое едкое кали и пиридин, причем в зависимости от строения эфира лучший выход давало применение того или другого щелочного реагента.

Опыты в присутствии поташа велись в растворе ацетона в условиях, описанных для 4-метил-7-кумариловых сульфоэфиров [6], в присутствии водного раствора едкого натра—по одному из имеющихся в литературе способов [7]—в присутствии пиридина, или едкого кали (в случае фенолов)—в условиях, описанных для эфиров γ-хлоркротилсульфокислоты [1]. В таблице 1 приведены выходы, полученные в оптимальных опытах, и характеристика эфиров, полученных впервые или синтезированных способом, отличным от описанного в литературе. По известным прописям получены: фениловые эфиры бензол- [8] и γ-хлоркротил сульфокислот [1], этиловый [9] и бензиловый [10] эфиры бензолсульфокислоты, *п*-хлорфениловый, β-нафтиловый, β-хлорэтиловый эфиры γ-хлоркротилсульфокислоты [1], 4-метил-7-кумариловые эфиры бензол-, н-бутан- и γ-хлоркротилсульфокислот [6], О-(γ-хлоркротилсульфо)-8-оксихинолин и О,О-ди-(γ-хлоркротилсульфо)-гидрохинон [1].

*Взаимодействие сульфоэфиров с роданистыми солями.* Смесь эквимолекулярных количеств сульфоэфира и роданистой соли в растворителе кипятилась на водяной бане в течение 4—5 часов. В случае расщепления эфира, после охлаждения реакционной смеси выпадал объемистый, растворимый в воде кристаллический осадок—соль соответствующей сульфокислоты, которая идентифицировалась превращением в продукты бромирования [3] в случае γ-хлоркротилсульфоната и в продукты присоединения с S-бензилизотиомочевиной [11] в случае бензол- и н-бутансульфонатов*. На примере β-хлорэтилового эфира γ-хлоркротилсульфокислоты был идентифицирован второй продукт расщепления—тиоцианат, путем его превращения в дитиоцианопроизводные [12]. Отсутствие осадка в реакционной смеси указывало на то, что расщепление не имело места. Данные по действию роданистых солей на эфиры сульфокислот помещены в таблице 2.

---

* Продукт присоединения н-бутансульфоната с S-бензилизотиомочевиной не описан в литературе; он был синтезирован нами из заведомого образца н-бутансульфоната натрия.

*Таблица 1*

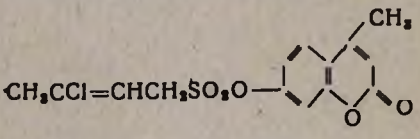
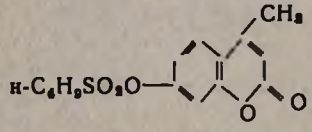
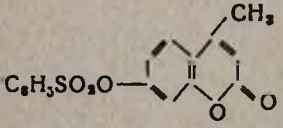
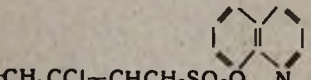
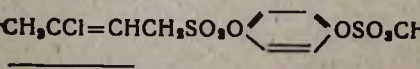
Эфиры сульфокислот

| Строение эфира | Способ получения | Выход в % | Т. кип. в °С | Т. пл. в °С | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $MR_D$ найдено | $MR_D$ вычисл. | % S найдено | % S вычисл. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5SO_2OCH_2CH_2Cl$ | $K_2CO_3$ + ацетон | 65,9* | 175—176 (8 *мм*) | — | — | — | — | — | — | — |
| н-$C_4H_9SO_2OCH_2CH_2Cl$ | " | 35,5 | 135 (5 *мм*) | — | 1,4550 | 1,2212 | 44,52 | 44,47 | 15,75 | 15,96 |
| н-$C_4H_9SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ | NaOH + $H_2O$ | 21,6 | 158 (7 *мм*) | — | 1,4635 | 1,1436 | 55,08 | 53,71 | 13,79 | 14,0 |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ | " | 30,3 | 160—165 (3 *мм*) | — | 1,4875 | 1,2815 | 58,63 | 58,11 | 12,39 | 12,26 |
| $C_6H_5SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ | " | 67,6 | 184—185 (5 *мм*) | — | 1,5200 | 1,2730 | 59,34 | 58,74 | 12,61 | 12,88 |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OCH_2C_6H_5$ | " | 26,5 | — | 52 | — | — | — | — | 11,92 | 12,28 |
| $C_6H_5SO_2OC_4H_9$ | " | 42,1** | 136—140 (3 *мм*) | — | 1,4998 | 1,1696 | 53,79 | 54,48 | — | — |
| н-$C_4H_9SO_2OC_8H_{17}$*** | " | 12,0 | 150—152 (3 *мм*) | — | 1,4430 | 0,9626 | 68,85 | 67,32 | — | — |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OC_8H_{17}$ | " | 31,4 | 200—203 (17 *мм*) | — | 1,4650 | 1,0711 | 72,91 | 71,71 | 10,85 | 11,32 |
| $C_6H_5SO_2OC_8H_{17}$ | " | 34,0 | 175—176 (3 *мм*) | — | 1,4910 | 1,0604 | 73,73 | 72,97 | 12,03 | 11,85 |
| н-$C_4H_9SO_2OC_6H_4NO_2$-о | KOH + бензол | 50,0 | 189—190 (5 *мм*) | — | 1,5250 | 1,2815 | 61,94 | 60,68 | 12,52 | 12,36 |

* В присутствии водного раствора NaOH получен с выходом 68% [13].
** В пиридине получен с лучшим выходом — 65% [14].
*** Вещество быстро изменяется при стоянии (темнеет).

*Таблица 2*

Действие роданистых солей на эфиры сульфокислот

| Строение эфира | Растворитель | Роданистая соль | Результаты действия роданистой соли |
|---|---|---|---|
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OCH_2CH_2Cl$ | этанол | KSCN | Эфиры расщепляются |
| н-$C_4H_9SO_2OCH_2CH_2Cl$ | " | " | |
| " | " | NaSCN | |
| " | ацетон | KSCN | |
| " | этанол | " | |
| $C_6H_5SO_2OCH_2CH_2Cl$ | " | $NH_4SCN$ | |
| " | " | NaSCN | |
| " | " | KSCN | |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ | " | " | |
| н-$C_4H_9SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ | " | " | |
| " | абс. спирт | " * | |
| $C_6H_5SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ | этанол | " | |
| $C_6H_5SO_2OC_2H_5$ | " | " | |
| " | ацетон | " | |
| $C_6H_5SO_2OC_4H_9$ | этанол | " | |
| " | абс. спирт | " * | |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OC_8H_{17}$ | этанол | " | |
| н-$C_4H_9SO_2OC_8H_{17}$ | " | " | |
| $C_6H_5SO_2OC_8H_{17}$ | " | " | |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OCH_2C_6H_5$ | " | " | |
| $C_6H_5SO_2OCH_2C_6H_5$ | " | " | |
| $C_6H_5SO_2OC_6H_5$ | " | " | Эфиры не расщепляются |
| н-$C_4H_9SO_2OC_6H_4NO_2$—o | " | " | |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OC_6H_5$ | " | " | |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OC_6H_4Cl$—n | " | " | |
| $CH_2CCl{=}CHCH_2SO_2OC_{10}H_7$—β | " | " | |
|  | " | " | |
|  | " | " | |
|  | " | " | |
|  | " | " | |
|  | " | " | |

* В случае применения абсолютного спирта роданистая соль была тщательно высушена.

В качестве примеров приводим более подробное описание опытов взаимодействия роданистого калия с тремя хлоралкиловыми эфирами (γ-хлоркротил-, бензол-, н-бутансульфокислот), подвергшимися расщеплению, и с одним ариловым эфиром, который не расщеплялся.

*β-Хлорэтиловый эфир γ-хлоркротилсульфокислоты.* 11,7 *г* эфира и 6 *г* роданистого калия в 80 *мл* этанола. Выпавший объемистый осадок бесцветных кристаллов отфильтрован, промыт небольшим количеством этанола и высушен на воздухе; вес 8,2 *г*; % S 15,12; 15,36. Вычислено для калиевой соли γ-хлоркротилсульфокислоты $C_4H_6ClSO_3K$ % S 15,34.

Продукт бромирования в водной среде имел т. пл. 135—136° (из этанола), что соответствует т. пл. бромида, полученного из γ-хлоркротилсульфоната [3]. Проба смешения с известным образцом не дала депрессии.

При разбавлении спиртового фильтрата водой выделилось масло с характерным запахом тиоцианатов. Смесь сырого тиоцианата и большого избытка роданистого калия в этаноле нагревалась на водяной бане в течение 12 часов. После разбавления водой выпали игольчатые кристаллы с т. пл. 85—86° (из водного этанола), что соответствует т. пл. 1,2-дитиоцианоэтана [12].

*β-Хлорэтиловый эфир бензолсульфокислоты.* 5,5 *г* эфира и 2,2 *г* роданистого калия в 50 *мл* этанола. Соль сульфокислоты выделена как указывалось выше. Вес 4 *г*; % S 16,98. Вычислено для калиевой соли бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_3K$ % S 16,33.

Смесь растворов 1 *г* соли в 4 *мл* воды и 1 *г* хлористоводородной соли S-бензилизотиомочевины в 4 *мл* этанола нагревалась несколько минут на водяной бане. После охлаждения выпали кристаллы, которые были отфильтрованы, промыты небольшим количеством воды и высушены на воздухе. Т. пл. 144°, что соответствует литературным данным [11].

*δ-Хлорбутиловый эфир бутансульфокислоты.* Аналогично из 3,5 *г* эфира и 1,5 *г* роданистого калия в 75 *мл* этанола получено 2,5 *г* соли. При смешении водного раствора соли со спиртовым раствором хлористоводородной соли S-бензилизотиомочевины сразу выпали кристаллы с т. пл. 118°. Продукт присоединения н-бутансульфоната натрия (синтезированного взаимодействием бромистого бутила), полученный в аналогичных условиях, имел ту же т. пл.—118°.

*4-Метил-7-кумариловый эфир γ-хлоркротилсульфокислоты.* 1 *г* эфира и 0,5 *г* роданистого калия в этаноле. Смесь после кипячения оставлена на ночь. Осадка соли не образовалось. После разбавления водой выпали бесцветные кристаллы с т. пл. 130° (из водного ацетона); т. пл. исходного эфира 129—130° [6]. Проба смешения с известным образцом не дала депрессии.

Аналогично проведены опыты и с остальными сульфоэфирами.

## Выводы

Изучено взаимодействие роданистых солей с алкиловыми, хлоралкиловыми, аралкиловыми и ариловыми эфирами бензол-, н-бутан- и γ-хлоркротилсульфокислот в среде этанола, ацетона и в отсутствии влаги—в абсолютном спирте. Показано, что при этом сульфоэфиры с алифатической эфирной группой (включая аралкильную) расщепляются с образованием соли сульфокислоты и соответствующего тиоцианата. Сульфоэфиры с ароматической эфирной группой в тех же условиях расщеплению не подвергаются.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 I 1958

Հ. Տ. Եսայան և Գ. Գ. Վարդանյան

# ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՔՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍՔԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում III. Ռոդանաթթվի աղերի ազդեցությամբ սուլֆոքքուների էսթերների ճեղքման մասին

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

*Հայտնի է, որ պ-տոլուոլսուլֆոքթվի ալկիլային, խոլեստերիլային և մի շարք ալկիլային էսթերները կալիումի ռոդանատի ազդեցությամբ ջրային միջավայրում ենթարկվում են ճեղքման, տալով պ-տոլուոլսուլֆոքթվի կալիումական աղը և համապատասխան թիոցիանատը։ Նույնանման ճեղքում մենք նկատել էինք γ-քլորկրոտիլսուլֆոքթվի β-քլորէթիլային էսթերի դեպքում, սպիրտային միջավայրում։*

*Ցանկանալով պարզել սուլֆոէսթերների կառուցվածքի և նրանց ճեղքման ենթարկվելու ընդունակության միջև եղած կապը, ստացել ենք մի շարք սուլֆոքթուների ալկիլային, քլորալկիլային, բենզիլային և արիլային էսթերներ (այդ միացությունների մի մասը նկարագրվում են առաջին անգամ) և ուսումնասիրել ենք նրանց վրա կալիումի ռոդանատի ազդեցությունը սպիրտային միջավայրում։ Այդ փորձերը ցույց տվին, որ անկախ թթվային մնացորդից, ալիֆատիկ էսթերային խումբ ունեցող սուլֆոքթուները (ներառյալ բենզիլային էսթերները) ենթարկվում են վերոհիշյալ ճեղքման, մինչդեռ արոմատիկ էսթերային խումբ ունեցող սուլֆոէսթերները նույն պայմաններում չեն ճեղքվում։*

*Մի շարք ալկիլային քլորալկիլային սուլֆոէսթերների օրինակով ցույց ենք տվել, որ այդ էսթերների ճեղքումը տեղի է ունենում և ռոդանաթթվի ուրիշ աղերի (NaSCN, $NH_4SCN$) ազդեցությամբ, ուրիշ լուծիչների ներկայությամբ (ացետոն), ինչպես և ջրազուրկ սպիրտում։*

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устьян,* Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
2. *W. M. Radlonov,* Bull. Soc. Chim. 45, 109 (1929); *W. Müller, E. Batyka,* Ber. 74 B, 705 (1941); *F. Drahowsad, D. Klamman,* Monatsh, 82, 970 (1951) [C. A. 46, 8037 (1952)].
3. *Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян,* Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 6, № 5—6, 107 (1953).
4. *J. B. Johnson, J. B. Douglass,* J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).
5. *W. B. Kirner, H. Richter,* J. Am. Chem. Soc. 51, 2503 (1929).
6. *Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян,* Изв. АН АрмССР, ХН 10, 353 (1957).
7. Синтезы органич. препаратов. Сб. 1, 149. Госхимиздат, Москва, 1949.
8. *R. Otto,* Ber. 19, 1832 (1886).
9. *F. Kaft, A. Ross,* Ber. 25, 2257 (1892).
10. *Földi,* Ber. 60 B, 656 (1927).
11. *J. J. Donleavy,* J. Am. Chem. Soc. 58, 1004 (1936).
12. *А. Г. Косцова, Л. С. Швецова, И. И. Колган,* ЖОХ 24, 1937 (1954).
13. *Földi,* Ber. 53 B, 1836 (1920).
14. *B. L. Emling,* J. Am. Chem. Soc. 74, 4702 (1952).