

В. Д. Азатян и Г. Т. Есаян

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение IV. Синтез *п*-хлорфениловых эфиров некоторых алифатических сульфокислот

В то время как галоидопроизводные фениловых эфиров ароматических сульфокислот исследованы достаточно подробно и некоторые из них, как известно, уже нашли применение в сельском хозяйстве в качестве акарицидов, аналогичные эфиры алифатических сульфокислот остаются почти неисследованными.

Нам показалось интересным просинтезировать ряд *п*-хлорфениловых эфиров алифатических сульфокислот для испытания их на акарицидно-инсектицидную активность.

Для синтезов этих эфиров мы исходили из хлорангидридов соответствующих алифатических сульфокислот и фенола. Полученные фениловые эфиры затем хлорировались по методу, предложенному Вольфсон, Мельниковым и др. [1] для фениловых эфиров метансульфокислоты- и ряда ароматических сульфокислот. Желаемые *п*-хлорфениловые эфиры были получены с выходами 72—87%, теоретического количества.

Образцы просинтезированных соединений были переданы в Институт земледелия МСХ АрмССР. По предварительным данным лабораторных испытаний некоторые из них показали высокую акарицидную активность. Подробные данные биологических испытаний будут сообщены позже.

Экспериментальная часть

Для получения исходных хлорангидридов соответствующие алкантиоцианаты, а также хлористоводородные соли тиомочевины с 1,3-дихлорбутеном-2 и хлористым бензилом [2] хлорировались в водной среде [3].

Фениловые эфиры алифатических сульфокислот. В литературе описаны методы получения эфиров сульфокислот в присутствии пиридина и едких щелочей, а также поташа в среде ацетона и другие.

Фениловые эфиры мы получали взаимодействием эквимолекулярных количеств фенола, 10%-ного водного раствора едкого натра и соответствующих сульфохлоридов, прибавляемых по частям, при энергичном взбалтывании реакционной смеси в течение одного часа. Реакция экзотермическая. Водный слой экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к эфирному слою; последний трижды промывал-

$\text{RSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Таблица 1

R	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C	Давл. в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ на S в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_2H_5^*	83,9	—	156,5—7,5	15	—	—	—	—	—	—
$\text{н-C}_2\text{H}_7$	74,2	—	183—185	36	1,5070	1,1896	50,09	49,861	16,18	16,01
$\text{н-C}_4\text{H}_9$	83,23**	—	166—166,5	10	1,50115	1,15733	54,564	54,479	15,25	14,964
$\text{изо-C}_4\text{H}_9$	73,0	—	166—167	15	1,5030	1,15755	54,72	51,479	15,45	14,964
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$	55,22***	—	184—186	10	1,5341	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	83,9	81—82	—	—	—	—	—	—	13,41	12,91

* В литературе т. кип. не указана [4].

** В среде пиридина 49,4%, в среде ацетона в присутствии K_2CO_3 58,55%.

*** Этот эфир ранее был получен с выходом 49,3% в среде бензола в присутствии KOH [5]; т. кип. 171—172° при 8 мм; n_D^{20} 1,5330

 $\text{RSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$

Таблица 2

R	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C	Давл. в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %			
							найдено	вычислено	Cl		S	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_2H_5	87,4	—	163—166	10	1,5306	1,3715	49,75	50,11	16,59	16,06	14,25	14,53
$\text{н-C}_2\text{H}_7$	75,4	—	166—167,5	7,5	1,5338	1,3625	53,533	54,728	—	—	13,16	13,66
$\text{н-C}_4\text{H}_9$	80,0	—	186—189	7,0	1,5165	1,2543	59,944	59,346	14,53	14,26	12,94	12,89
$\text{изо-C}_4\text{H}_9$	84,0	—	185—186	17	1,5174	1,2594	59,79	59,346	14,67	14,25	13,21	12,89
$\text{CH}_2\text{Cl}=\text{CHCH}_2$	72,2	—	189—192*	9	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	70	85—86	221—225	8	—	—	—	—	—	12,54	11,44	11,34

* Полученный ранее из *п*-хлорфенола эфир имел т. кип. 180—184° при 4 мм [5]. Нами выделена также фракция, кипящая при 180—185°/9 мм; n_D^{20} 1,5360, по-видимому являющаяся низкокипящим геометрическим изомером.

ся слабым раствором щелочи для удаления непрореагировавшего фенола, затем водой, сушился над безводным хлористым кальцием и после удаления эфира разгонялся в вакууме.

Для сравнения фениловый эфир *n*-бутансульфокислоты был приготовлен также в среде пиридина и ацетона в присутствии поташа. При этом выходы эфиров в обоих случаях оказались значительно ниже, чем при первом методе.

Полученные эфиры и их некоторые константы приведены в таблице 1.

Хлорфениловые эфиры готовились хлорированием 15—35 г фениловых эфиров при нагревании на кипящей водяной бане в присутствии следов иода, до прибавления веса эфиров чуть больше, чем это требуется по теории. Продукт хлорирования затем подвергался разгонке в вакууме.

Полученные *n*-хлорфениловые эфиры и некоторые их константы приведены в таблице 2.

В ы в о д ы

1. Просинтезировано шесть фениловых эфиров: этан-, *n*-пропан-, *n*-бутан-, изо-бутан-, 3-хлорбутен-2- и бензилсульфокислот для получения из них *n*-хлорпроизводных. Эфиры *n*-пропан-, *n*-бутан- и изо-бутансульфокислот описываются впервые. Выходы эфиров составляют 73—83% теоретического количества.

2. Хлорированием полученных фениловых эфиров алифатических сульфокислот при 100°, в присутствии следов иода, получены *n*-хлорзамещенные эфиры с выходом 70—87% теоретического количества. Все *n*-хлорфениловые эфиры, кроме эфира γ -хлоркаотилсульфокислоты также описываются впервые.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VII 1957

Վ. Դ. Ազատյան և Լ. Յ. Եսայան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՅԻՆՆԵՐԻ ԲՆԱԿԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV: Մի քանի ալիֆատիկ սուլֆոթթուների պ-քլորֆենիլային էտերների սինթեզը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մինչդեռ արոմատիկ սուլֆոթթուների ֆենիլային էսթերների հալոգենային ածանցյալներն ուսումնասիրված են բավականին մանրամասն կերպով և նրանցից մի քանիսն արդեն գործադրվում են գլուղատնտեսության մեջ որպես տիղասպան նյութեր (ակարիցիդներ), ալիֆատիկ սուլֆոթթուների համանման էսթերները անցել են համարյա չուսումնասիրված:

Մենք հետաքրքիր համարեցինք սինթեզել ալիֆատի էսթերներ՝ նրանց տիղասպան-միջատասպան ակտիվությունը փորձարկելու նպատակով: Համա-

պատասխան ալիֆատիկ սուլֆոթթուների քլորանհիդրիդներից և ֆենոլներից սինթեզել ենք ֆենիլալին էսթերներ, ապա նրանց քլորել ենք 100° -ում, լողի հետքերի ներկալությամբ: Ցանկալիալ--քլորֆենիլալին էսթերների կլբերը կազմել են տեսականի 73—87%֊ը:

Մինթեզած միացությունների նմուշները հանձնված են Հալիական ՍՍՌ Գյուղատնտեսության մինիստրության Երկրագործության ինստիտուտին. լաբորատորական փորձարկումների նախնական տվյալների համաձայն էսթերներից մի քանիսը տիզասպան բարձր ակտիվություն են ցույց տվել: Փորձարկման մանրամասն տվյալները կհրապարակվեն առանձին:

Մինթեզել ենք վեց ֆենիլալին էսթերներ, որոնցից ն-պրոպան-, ն-բուտան-, և իզո-բուտանսուլֆոթթուների էսթերները գրականության մեջ նկարագրվում են առաջին անգամ:

Պատրաստած բոլոր էսթերների քլորումով ստացել ենք պ-քլորտեղակալված էսթերներ, որոնցից էթան-, ն-պրոպան-, ն-բուտան-, իզո-բուտան- և բենզիլսուլֆոթթուների էսթերները նույնպես նկարագրվում են առաջին անգամ:

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. Я. Мельников, И. М. Рублева, ЖОХ 26, 2579 (1956).
2. A. Claus, Ann. 179, 145 (1875); Stevens, J. Chem. Soc. 81, 79 (1912); H. Lecher, Ann. 438, 169 (1924); 445, 35, 7 (1925); C. Ziegler, J. M. Sprague, J. Org. Chem. 16, 621 (1951); Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ VI, № 5—6, 107 (1953).
3. T. B. Johnson, I. B. Duglass J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939); T. B. Johnson J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 58, 1348 (1936); J. M. Sprague, T. B. Johnson J. Am. Chem. Soc., 59, 1837, 2439 (1937); C. Ziegler J. M. Sprague, J. Org. Chem. 16, 621 (1951); Science, 83, 528 (1938).
4. D. Klatt, Ann. 583, 63 (1953).
5. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устьян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 277 (1957).