

Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян и Э. Е. Оганесян

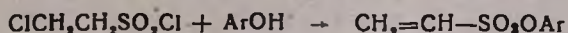
Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение V. Реакция фенолов с некоторыми хлоралкансульфохлоридами

Эфиры хлоралкансульфокислот — продукты реакции фенолов с хлоралкансульфохлоридами в присутствии щелочных реагентов могут представить интерес как инсектициды-акарициды и служить исходными продуктами для синтеза других потенциальных инсектицидов.

В настоящем сообщении приводятся данные изучения реакции хлорметан-, β -хлорэтан- и δ -хлорбутансульфохлоридов с фенолами в присутствии различных щелочных реагентов: пиридина, водного раствора едкого натра, поташа в ацетоне. Кроме фенола, были выбраны такие гидроксильные соединения, которые содержат атомы или группы, находящиеся в молекулах активных инсектицидов.

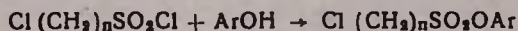
Учитывая подвижность β -хлор-атома, можно было ожидать, что в случае β -хлорэтансульфохлорида произойдет отщепление хлористого водорода с образованием эфира винилсульфокислоты:



Ar = фенил, *n*-хлорфенил, 4-метил-7-кумарил.

Подобное течение реакции отмечено при взаимодействии β -хлорэтансульфохлорида со спиртами в присутствии пиридина [1]. Наши опыты показали, что даже в слабощелочной среде — в присутствии поташа в ацетоне — избежать отщепления хлористого водорода невозможно.

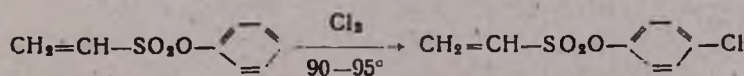
Хлорметан- и δ -хлорбутансульфохлориды дают нормальные продукты замещения — эфиры соответствующих хлоралкансульфокислот:



$n=1$, Ar = фенил, *n*-хлорфенил, *o*-метоксифенил, β -нафтил, 4-метил-7-кумарил;

$n=4$, Ar = фенил, 4-метил-7-кумарил.

Фениловый эфир винилсульфокислоты с трудом присоединяет бром по двойной связи. При хлорировании при 90—95° также не присоединяется галоид; происходит, как в случае фениловых эфиров арил-[2] и алкансульфокислот [3], замещение водорода бензольного кольца на хлор в пара-положении:



Аналогичным образом синтезирован *n*-хлорфениловый эфир δ -хлорбутансульфокислоты. С целью сравнения подвижности атома хлора в эфирах хлорметан- и δ -хлорбутансульфокислот испытано действие роданистого калия на эти соединения.

При продолжительном нагревании со спиртовым раствором роданида эфиры хлорметансульфокислоты не подвергались заметному изменению. В тех же условиях эфиры δ -хлорбутансульфокислот с роданидами образовали тиоцианпроизводные.

Эти данные подтверждают также ранее сделанные нами выводы о том, что ариловые эфиры сульфокислот, в отличие от алкиловых, под действием роданистых солей расщеплению не подвергаются [4].

Экспериментальная часть

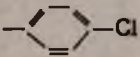
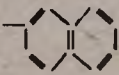
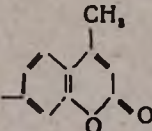
Получение исходных сульфохлоридов. Хлорметансульфохлорид получен хлорированием в водной среде тритиоформальдегида, полученного взаимодействием формалина с гипосульфитом натрия в присутствии соляной кислоты [5]; т. кип. 175—176°. β -Хлорэтансульфохлорид получен из дихлорэтана описанным Косцовой способом [6]; т. кип. 94—96°/20 мм. δ -Хлорбутансульфохлорид синтезирован хлорированием 1-хлор-4-тиоцианобутана [7] в водной среде. Реакция велась аналогично получению γ -бромпропансульфохлорида [8]. Сульфохлорид использовался в сыром виде, так как при перегонке он расщепляется на сернистый ангидрид и дихлорбутан [9].

Взаимодействие хлорметансульфохлорида с фенолами. В качестве фенолов взяты фенол, *n*-хлорфенол, гваякол, β -нафтол, 4-метил-7-оксикумарин.

К охлажденной льдом смеси 0,025 моля фенола и 0,03 моля сульфохлорида постепенно прибавлялось 20 мл сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 7—8 дней, затем разбавлялась водой. Кристаллические сульфозэфиры промывались водой и перекристаллизовывались из водного ацетона. Жидкие сульфозэфиры экстрагировались эфиром и после удаления растворителя перегонялись в вакууме. Выходы (считая на взятый фенол) и характеристика синтезированных соединений приведены в таблице.

Применение других оснований, например поташа в ацетоне, снижает выходы.

Взаимодействие β -хлорэтансульфохлорида с фенолом. Реакция велась в присутствии пиридина, поташа в ацетоне и водного раствора едкого натра. Во всех случаях получен фениловый эфир винилсульфокислоты, с лучшим выходом — в присутствии едкого натра. К 2,8 г фенола (0,03 моля) при постоянном перемешивании прибавлялось по каплям 2,7 г сульфохлорида и 10 мл 5н. раствора NaOH. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 15—20°, перемешивание продолжалось 2 часа. Далее в тех же условиях прибавлялись те же порции сульфохлорида и едкого натра, перемешивание

Ar	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C
	29,0	—	146—147 (6 мм)
	31,6	—	173—176 (8 мм)
	35,6	40—41	—
	35,9	—	229—234 (20 мм)
	44,4	126—127	—

$\text{CICH}_2\text{SO}_2\text{OAr}$

Таблица 1

n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% Cl		% S	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,5340	1,4019	45,78	45,49	17,37	17,19	15,44	15,49
1,5563	1,5340	50,52	50,36	30,04	29,46	12,45	13,28
—	—	—	—	14,96	15,01	13,78	13,52
1,6014	1,4019	62,71	60,83	14,04	13,84	12,17	12,48
—	—	—	—	11,88	12,30	11,11	11,09

продолжалось еще два часа. Экстракцией эфиром выделено 3,9 г фенилового эфира винилсульфокислоты. Выход 67,3% (считая на фенол), т. пл. 39—40° (из водного ацетона).

Найдено %: S 17,59

$C_8H_8SO_3$. Вычислено %: S 17,39.

Хлорирование. 3,8 г сульфэфира хлорировались в присутствии следов йода при 90—95° до практически постоянного привеса (0,5 г). Продукт хлорирования растворялся в эфире, эфирный экстракт промывался водным раствором бикарбоната и сушился над серноокислым натрием. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Основная фракция—160—163°/11 мм, вес 3,5 г, выход 77,8%; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,3970. MR_D найдено 49,22, вычислено 49,64.

Найдено %: S 14,49

$C_8H_7SO_3Cl$. Вычислено %: S 14,64.

Взаимодействие β-хлорэтансульфохлорида с п-хлорфенолом. Аналогично синтезу фенилового эфира винилсульфокислоты из 3,85 г п-хлорфенола (0,03 моля) и 5,4 г сульфохлорида получено 1,5 г п-хлорфенилового эфира винилсульфокислоты (выход 23,1%); т. кип. 158—160°/7 мм; n_D^{20} 1,5458; d_4^{20} 1,4140.

Взаимодействие β-хлорэтансульфохлорида с 4-метил-7-оксикумарином. Сульфэфир лучше всего получается в присутствии поташа в ацетоне в условиях синтеза 4-метил-7-кумариловых эфиров алкансульфокислот [10]. Смесь 5,3 г 4-метил-7-оксикумарина (0,03 моля), 5,4 г сульфохлорида (0,33 моля), 8,4 г безводного поташа (~0,06 моля) и 50 мл ацетона кипятилась на водяной бане в течение 10 часов, затем отфильтровывалась, ацетон отгонялся на водяной бане, кристаллический остаток обрабатывался 5%-ным водным раствором едкого натра, промывался водой и сушился на воздухе. Вес 4-метил-7-кумарилового эфира винилсульфокислоты—2,5 г (выход 31,2%), т. пл. 99—100° (из водного ацетона).

Найдено %: S 12,09

$C_{12}H_{10}SO_3$. Вычислено %: S 12,03.

Взаимодействие δ-хлорбутансульфохлорида с фенолом. Реакция велась в условиях взаимодействия β-хлорэтансульфохлорида с фенолом. Из 2,8 г фенола (0,03 моля) и 6,3 г δ-хлорбутансульфохлорида (0,033 моля) получено 3 г фенилового эфира δ-хлорбутансульфокислоты. Выход 40% (считая на фенол). Т. кип. 210—215°/20 мм; n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,2985. MR_D найдено 58,55, вычислено 59,34.

Найдено %: S 12,50; Cl 14,35

$C_{10}H_{12}SO_3Cl$. Вычислено %: S 12,87; Cl 14,28.

Хлорирование. 1,4 г сульфэфира хлорировались в тех же условиях, что и фениловый эфир винилсульфокислоты. Получено 0,5 г п-хлорфенилового эфира δ-хлорбутансульфокислоты (выход 31,3%);

т. кип. 201—205°/8 мм; n_D^{20} 1,5336; d_4^{20} 1,3360. M_{RD} найдено 66,10, вычислено 64,20.

Найдено %: S 10,78

$C_{10}H_{12}SO_3Cl_2$. Вычислено %: S 11,31

Взаимодействие δ-хлорбутансульфохлорида с 4-метил-7-оксикумарином. Реакция велась в условиях взаимодействия β-хлорэтансульфохлорида с 4-метил-7-оксикумарином. Из 5,3 г (0,03 моля) 4-метил-7-оксикумарина и 6,3 г сульфохлорида получено 5 г 4-метил-7-кумарилового эфира. Выход 50,5% (считая на метилоксикумарин), т. пл. 74° (из водного ацетона).

Найдено %: S 9,92; Cl 10,49

$C_{14}H_{16}SO_3Cl$. Вычислено %: S 9,68; Cl 10,74.

Действие роданистого калия на эфиры хлорметан- и δ-хлорбутансульфокислот. К раствору сульфэфира в этаноле прибавлялся избыток роданистого калия (до 150%). Смесь кипятилась на водяной бане 18—20 часов. В случае эфиров хлорметансульфокислоты образования хлористого калия не замечалось. По прибавлении воды к смеси отделялся исходный эфир (проверено по константам). В случае эфиров δ-хлорбутансульфокислоты образовался остаток хлористого калия в количестве, близком к теоретическому. Продукты реакции роданистого калия с фениловым и *n*-хлорфениловым эфирами δ-хлорбутансульфокислоты получены в виде полутвердых масс, не кристаллизующихся при стоянии и не перегоняющихся в вакууме. В случае 4-метил-7-кумарилового эфира полученный в этих условиях кристаллический продукт реакции содержал примесь непрореагировавшего исходного эфира (2,2% Cl). Во избежание этого взят большой избыток роданистого калия, а нагревание продолжено до 40 часов; при этом из 1,3 г эфира и 2 г роданистого калия получен 1,1 г кристаллов с т. пл. 97° (из водного ацетона).

Найдено %: S 17,56

$C_{15}H_{15}S_2O_5N$. Вычислено %: S 18,13.

В ы в о д ы

1. Взаимодействием хлорметансульфохлорида с фенолом, *n*-хлорфенолом, гваяколом, β-нафтолом, 4-метил-7-оксикумарином в пиридине получены соответствующие ариловые эфиры хлорметансульфокислоты.

2. Взаимодействием β-хлорэтансульфохлорида с фенолами в присутствии щелочных агентов синтезированы фениловый, *n*-хлорфениловый и 4-метил-7-кумариловый эфиры винилсульфокислоты. Показано, что двойная связь в этих эфирах мало реакционноспособна.

3. Взаимодействием δ-хлорбутансульфохлорида с фенолом и 4-метил-7-оксикумарином в присутствии щелочей синтезированы соответствующие ариловые эфиры δ-хлорбутансульфокислоты; *n*-хлорфениловый эфир этой кислоты получен хлорированием фенилового эфира.

4. На примере изученных эфиров хлоралкансульфокислот показано, что атом хлора в положении α к сульфогруппе не реакционноспособен, β -атом хлора настолько подвижен, что отщепляется с α -водородом уже при образовании эфира; δ -атом хлора имеет нормальную подвижность, как в галоидалкилах.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 11 III 1959

2. Ց. Մոսայան, Ս. Գ. Վարդանյան, Է. Ե. Հովհաննիսյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՅԹՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում V. Ֆենոլների ածակցիան մի քանի բյուրականսուլֆոբյուրիդների հետ

Ա մ փ ո փ ու մ

Այս աշխատությունում նկարագրում ենք քլորմեթին-, β -քլորէթան-, և δ -քլորբուտանսուլֆոբյուրիդների ածակցիան մի շարք ֆենոլների հետ: Ինչպես հայտնի է, սուլֆոբյուրիդների և հիդրօքսիլ պարունակող միացությունների փոխազդեցությամբ առաջանում են սուլֆոթթթուների էսթերներ: β -Քլորէթան-սուլֆոբյուրիդի դեպքում, նկատի ունենալով β -քլորատոմի շարժունակությունը, կարելի էր սպասել քլորաջրածնի պոկում և վինիլսուլֆոթթվի էսթերի գոյացում: Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ ածակցիան, իրոք, այդպես է ընթանում: Այդ եղանակով ստացել ենք վինիլսուլֆոթթվի ֆենիլալին, ալ-քլորֆենիլալին և 4-մեթիլ-7-կումարիլալին էսթերները: Ֆենիլալին էսթերի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ այդ միացությունների մեջ կրկնակի կապը քիչ ածակցիոնընդունակ է՝ դժվար է միացնում բրոմը, իսկ քլորումը $90-95^\circ$ -ում կատարելիս քլորը ոչ թե միանում է կրկնակի կապին, այլ բենզոլի օղակի պարա-դիրքում փոխարինում է ջրածինը, ինչպես արիլ- և ալկանսուլֆոթթթուների ֆենիլալին էսթերների քլորման ժամանակ: Քլորմեթան և δ -քլորբուտանսուլֆոբյուրիդները հիմքերի ներկալուծյամբ ֆենոլների հետ տալիս են կոնդենսման նորմալ պրոդուկտներ՝ համապատասխան քլորականսուլֆոթթվի էսթերներ: Այդ եղանակով սինթեզել ենք քլորմեթանսուլֆոթթվի ֆենիլալին, ալ-քլորֆենիլալին, օ-մեթօքսիֆենիլալին, β -նավթիլալին, 4-մեթիլ-7-կումարիլալին ինչպես նաև δ -քլորբուտանսուլֆոթթվի ֆենիլալին և 4-մեթիլ-7-կումարիլալին էսթերները: δ -Քլորբուտանսուլֆոթթվի ալ-քլորֆենիլալին էսթերն ստացել ենք ֆենիլալին էսթերի քլորմամբ:

Ցույց է տրված, որ այդ միացությունների քլորի ատոմի շարժունակությունը կախված է սուլֆոխմբի նկատմամբ նրա դիրքից՝ քլորի ատոմը α -դիրքում չափազանց կալուն է KSCN-ի նկատմամբ, իսկ δ -դիրքում գտնվելիս նորմալ կերպով փոխարինվում է թիոցիան խմբով, տալով δ -թիոցիան-բուտանսուլֆոթթվի էսթերներ:

Այդ միացությունները, ինչպես և վինիլ-, քլորմեթան- և δ -քլորբուտանսուլֆոթթուների էսթերները կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ինսեկտիցիդներ և ալարիցիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *W. F. Whitmore, E. F. Landau*, J. Am. Chem. Soc. 68, 1797 (1946).
2. *Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володович, Н. Н. Мельников, И. М. Рублева*, ЖОХ 26 2579 (1956).
3. *В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 369 (1958).
4. *Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 119 (1958).
5. *H. Buntzinger*, Ber. 85, 455 (1912).
6. *А. Г. Косцова, Л. С. Швецова, И. И. Калганова*, ЖОХ 24, 1397 (1954).
7. *E. Szarvasi*, Bull. Soc. Chim. France 1950, 465.
8. *G. A. Russell*, J. Am. Chem. Soc. 58, 1595 (1954).
9. Американский патент 2, 623, 069 [С. А. 48, 1412 (1954)].
10. *Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян*, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 353 (1957).