

Г. Т. Есаян и Э. Е. Оганесян

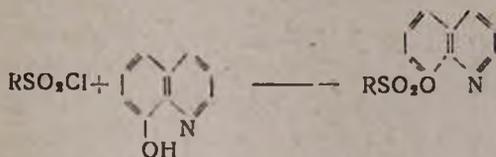
Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение VI. Синтез 8-хинолиловых сульфозэфиров

Как известно, среди производных хинолина имеются соединения, обладающие высокой биологической активностью; в частности, соли 8-оксихинолина являются эффективными фунгицидами.

Представляло интерес синтезировать 8-оксихинолиловые эфиры сульфокислот, которые могли бы обладать как фунгицидной, так и акарицидной активностью. Один представитель этого ряда—8-хинолиловый эфир γ -хлоркротилсульфокислоты, показавший среднюю акарицидную активность.—ранее нами был описан [1].

В настоящем сообщении описывается синтез 8-хинолиловых эфиров ряда алкансульфокислот и бензолсульфокислоты, полученных аналогично эфиру γ -хлоркротилсульфокислоты: взаимодействием 8-оксихинолина с соответствующими сульфохлоридами в пиридине:



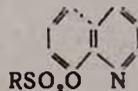
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5.$

Получены пикраты и хлоргидраты синтезированных эфиров. Большинство хлоргидратов выделено в кристаллическом виде. На примере 8-хинолиловых эфиров пропан-, бензол- и бензилсульфокислот изучена реакция присоединения йодистого метила, хлористого бензила и 1,3-дихлорбутена-2. Известно, что йодистый метил легко присоединяется как к хинолину, так и 8-оксихинолину; Описано также присоединение хлористого бензила к хинолину [2]. Наши опыты показали, что йодистый метил присоединяется к хинолиловым эфирам при нагревании в запаянной трубке с образованием четвертичных солей. В случае хлористого бензила и 1,3-дихлорбутена-2 в тех же условиях присоединение не имеет места, при нагревании в спиртовом растворе четвертичные соли выделены в виде воскообразных смолистых продуктов, трудно поддающихся очистке.

Экспериментальная часть

Алкансульфохлориды получены хлорированием в водной среде соответствующих тиоцианатов [3], бензилсульфохлорид—хлорированием

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		% S		% N		% Cl		Пикрат			Хлоргидрат, т. пл. в °С
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	Т. пл. в °С (из этанола)	% N		
															найдено	вычислено	
CH ₃	45,5	75	—	—	—	—	—	14,62	14,35	6,41	6,27	—	—	158	12,22	12,39	164
C ₂ H ₅	66,5	45—46	222—223 (20 мм)	—	—	—	—	13,68	13,50	6,17	5,90	—	—	175	12,47	12,01	—
C ₃ H ₇	85,2	47	—	—	—	—	—	12,89	12,75	6,09	5,58	—	—	154	10,98	11,66	145
n-C ₄ H ₉	41,9	—	228—230 (10 мм)	1,5755	1,2241	71,59	70,66	11,98	12,07	5,79	5,28	—	—	115	11,96	11,33	170
изо-C ₄ H ₉	24,1	—	219—222 (10 мм)	1,5669	1,2268	70,55	70,66	12,03	12,07	5,69	5,28	—	—	144—145	11,11	11,33	—
CH ₂ CCl=CH·CH ₂	51,1*	55—56*	—	—	—	—	—	10,45*	10,75	4,98	4,71	12,11	11,93	115—116	10,61	10,64	153—154
C ₆ H ₅	95,0	113	—	—	—	—	—	11,70	11,23	4,82	4,91	—	—	142	11,32	10,89	135
C ₆ H ₅ CH ₂	87,6	112—113	—	—	—	—	—	11,01	10,70	5,01	4,68	—	—	150	11,02	10,66	171
ClCH ₂	59,4	93—94	—	—	—	—	—	12,13	12,43	4,95	5,44	13,84	13,79	155	11,72	11,51	146—147

* По ранее полученным данным [1].

соли S-бензилизотиомочевины [3], хлорметансульфохлорид—хлорированием тритиоформальдегида [4].

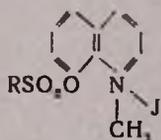
Взаимодействие 8-оксихинолина с сульфохлоридами. К охлажденной льдом смеси 0,05 моля 8-оксихинолина и небольшого (5%) избытка сульфохлорида при помешивании прибавлялись небольшими порциями 30 мл сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 3—4 суток, после чего разбавлялась водой, хинолиловый эфир отделялся в нижнем слое в виде масла, которое промывалось 5%-ным водным раствором едкого натра. В случае эфиров бутан- и изобутансульфокислот образовавшийся масляный слой экстрагировался эфиром и остаток после удаления эфира перегонялся в вакууме. В остальных случаях продукт реакции закристаллизовывался; он отделялся фильтрованием и очищался перекристаллизацией из водного ацетона (2:1).

Пикраты и хлоргидраты получены обычным способом. Только в случае эфиров этан- и изобутансульфокислот хлоргидраты не удалось выделить в кристаллическом виде. В воде хлоргидраты, отщепляя хлористый водород, дают исходный эфир (проверено по константам).

Характеристика полученных хинолиловых сульфэфиров, их пикратов и хлоргидратов приведена в таблице 1; приведены также константы пикрата и хлоргидрата синтезированного ранее хинолилового эфира γ -хлоркротилсульфокислоты.

Получение йодметилатов. Смесь 0,01 моля сульфэфира и 0,012 моля йодистого метила в случае эфиров пропан- и бензилсульфокислот нагревалась в запаянной трубке на водяной бане 5 часов, а в случае эфира бензолсульфокислоты—полчаса (более длительное нагревание приводит к осмолению). Продукт реакции промывался эфиром. Йодметилат эфира бензолсульфокислоты не удалось перекристаллизовать; он выделен в виде воскообразной массы светло-коричневого цвета. Остальные перекристаллизованы из этанола. Выходы, температура плавления и аналитические данные приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	% J—		% N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	89,9	142—143	32,47	32,32	3,64	3,56
C ₆ H ₅	100	138—140	30,35	29,74	3,18	3,25
C ₆ H ₅ CH ₂	100	—	28,53	28,80	3,49	3,17

В ы в о д

Взаимодействием 8-окисинолина с метан-, этан-, пропан-, бутан-, изобутан-, бензил-, бензол- и хлорметансульфохлоридами синтезированы 8-хинолиловые эфиры соответствующих сульфокислот. Получены их пикраты и хлоргидраты, а также некоторые подметилаты.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 11 III 1959

Հ. Ց. Նապլան, Է. Ե. Հովհաննիսյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՅԴՐՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VI. 8- խինոլիային սուլֆոէսթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Հալանի է, որ խինոլինի արտածյալների շարքում կան բիոլոգիապես բարձր ակտիվություն ունեցող միացություններ:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված է պիրիդինի ներկայությամբ 8-օքսիխինոլինի և մի շարք սուլֆոքլորիդների փոխազդեցությամբ 8-խինոլիային սուլֆոէսթերների ստացումը: Այդ կղանակով ստացել ենք մեթան-, էթան-, պրոպան-, բուտան-, իզոբուտան-, քլորպրոտիլ-, բենզոլ-, բենզիլ- և քլորմեթանսուլֆոէթերների 8-խինոլիային էսթերները, ինչպես նաև նրանց պիրատները և քլորջրածնային աղերը: Վերջիններիս մեծ մասը հաջողվել է անջատել բյուրեղային վիճակում, նրանք ջրում են թարկվում են քայքայման, առաջացնելով աղաթթու և համապատասխան խինոլիային էսթերներ:

Պրոպան-, բենզոլ- և բենզիլսուլֆոէթերների օրինակի վրա ուսումնասիրել ենք հալոիդային միացությունների՝ իոդմեթիլի, քլորբենզիլի, 1,3- դիքլորբուտան- 2-ի հետ խինոլիային սուլֆոէսթերների ռեակցիան: Քլորբենզիլի և 1,3- դիքլորբուտան-2-ի դեպքում միացումը խինոլիային օդակի ազդան տեղի է ունենում սպիրտային միջավայրում տաքացնելիս: Ստացված չորրորդային աղերը հնարավոր չէր անջատել մաքուր վիճակում: Յոդմեթիլի դեպքում չորրորդային աղերը հեշտությամբ գոյանում են կբբ խինոլիային սուլֆոէսթերի իոդմեթիլի խառնուրդը տաքացնում ենք փակ խողովակում: Պրոպան- և բենզոլսուլֆոէթերների խինոլիային էսթերներից ստացած յոդմեթիլատների թույլ զուսավորված բյուրեղային նյութեր են, իսկ բենզիլսուլֆոէթիլի էսթերից ստացվածը՝ մոմանման: Լուծվում են ջրում և ալկոհոլում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устьян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
2. Ad. Claus, P. Himmelmann, Ber. 13, 2045 (1880).
3. J. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).
4. H. Buntzinger, Ber. 85, 455 (1952).