

Г. Т. Есаян, М. А. Григорян

Исследования в области эфиров сульфокислот

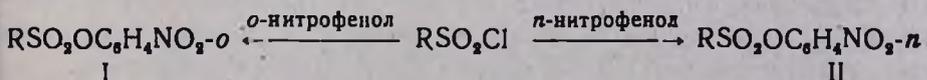
Сообщение VII. Синтез нитро- и хлорнитрофениловых сульфозэфиров

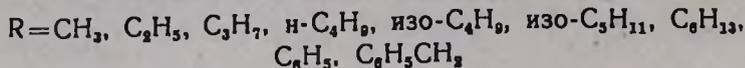
Нитро- и хлорнитрофениловые эфиры сульфокислот, в особенности алифатического ряда, относительно мало изучены, между тем по аналогии с хлорфениловыми эфирами бензол- и *n*-хлорбензолсульфокислот („эфирсульфонат“ и другие), с одной стороны, и эфирами фосфорных и тиофосфорных кислот, содержащими нитро- и хлорнитрофениловые группы (параоксон, тиофос, хлортион), — с другой, можно ожидать, что среди этих соединений окажутся активные инсектициды и акарициды.

В настоящем сообщении приведены данные по синтезу *o*- и *n*-нитро- и 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров бензол- и ряда алкансульфокислот.

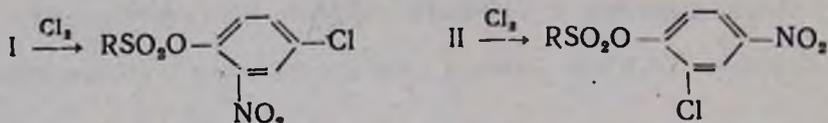
o- и *n*-Нитрофениловые эфиры бензолсульфокислоты были ранее синтезированы взаимодействием бензолсульфохлорида с соответствующим нитрофенолом в слабо щелочной среде [1]. Нами были описаны *o*-нитрофениловые эфиры бутан- и γ -хлоркротилсульфокислот [2], полученные взаимодействием *o*-нитрофенола с соответствующими сульфохлоридами в присутствии едкого кали в бензоле. В литературе описан также синтез *n*-нитрофенилового эфира метансульфокислоты нитрованием фенолового эфира [3].

Исходя из данных исследований по получению феноловых и других ариловых эфиров сульфокислот, конденсация *o*- и *n*-нитрофенолов с сульфохлоридами была проведена в присутствии водного раствора едкого натра (10%) при комнатной температуре. Первые члены ряда алкансульфохлоридов, как и бензол- и бензилсульфохлориды, легко реагировали с нитрофенолами в этих условиях. По мере увеличения алифатического радикала сульфохлорида реакция затрудняется, что отражается на выходе сульфозэфира. В случае гексансульфохлорида получить *o*- и *n*-нитрофениловые эфиры в аналогичных условиях не удалось. Они были синтезированы в присутствии едкого кали в бензоле при нагревании. В случае октилсульфохлорида конденсация с нитрофенолами практически не имела места как в присутствии водной щелочи при комнатной температуре, так и едкого кали в бензоле при нагревании.





По аналогии с феноловыми эфирами сульфокислот [4] можно было бы ожидать, что хлорирование *о*- и *п*-нитрофениловых сульфозэфиров приведет к образованию 2-нитро-4-хлор- и 4-нитро-2-хлорфениловых эфиров соответственно:



Возможность осуществления этих реакций была изучена на примере *о*-нитрофениловых эфиров бензол- и метансульфокислот и *п*-нитрофениловых эфиров бензол- и бутансульфокислот. Выяснено, что хлорирование практически не имеет места даже при нагревании до 200° и в присутствии катализатора—йода. Эти данные показывают, что наличие нитро-группы как в орто-, так и пара-положениях в нитрофениловых сульфозэфирах препятствует введению атома хлора в бензольное кольцо.

Некоторые 2-нитро-4-хлорфениловые сульфозэфиры ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{н-С}_4\text{H}_9, \text{С}_6\text{H}_5, \text{С}_6\text{H}_5\text{СН}_2$) синтезированы взаимодействием 2-нитро-4-хлорфенола с сульфохлоридами в присутствии щелочных агентов, аналогично получению 2-нитро-4-хлорфенилового эфира *п*-толуолсульфокислоты [5].

При применении водного раствора едкого натра в качестве щелочного агента только в случае бензолсульфохлорида удалось получить сульфозэфир. Остальные сульфозэфиры получены в присутствии пиридина.

На примере 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров пропан- и бензолсульфокислот и *п*-нитрофенилового эфира бутансульфокислоты было показано, что 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры алкансульфокислот гидролизуются легче (в присутствии водного раствора едкого натра), чем *п*-нитрофениловые эфиры алкансульфокислот и 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры ароматических сульфокислот. Этим можно объяснить, что 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры алкансульфокислот получают только в условиях, исключающих гидролиз, как, например, — в пиридине.

Синтезированные сульфозэфиры переданы на испытание в Институт земледелия МСХ АрмССР. По имеющимся данным предварительных испытаний, проводимых под руководством Г. М. Марджаняна, *о*- и *п*-нитрофениловые эфиры алкансульфокислот со средним молекулярным весом ($R = \text{пропил, бутил}$) показали высокую афицидную активность (объект—персиковая тля на табаке). Эти же эфиры оказались эффективными акарицидами (объект—паутинный клещик на хлопчатнике). Более подробно об инсектицидных и акарицидных свойствах синтезированных сульфозэфиров будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные алкансульфохлориды получены хлорированием в водной среде соответствующих тиоцианатов, а бензилсульфохлорид—хлорированием хлористоводородной соли S-бензилизотиомочевины [6]. 2-Нитро-4-хлорфенол получен хлорированием *o*-нитрофенола [7].

*Взаимодействие *o*- и *p*-нитрофенолов с сульфохлоридами в присутствии водного раствора едкого натра**. Смесь эквивалентных количеств нитрофенола, сульфохлорида и едкого натра (10%-ный водный раствор) энергично перемешивалась в течение 5—6 часов при комнатной температуре. Продукт реакции экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился над CaCl_2 ; после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Нитрофениловые эфиры с высокой точкой плавления выделялись из реакционной смеси в виде осадка, очищались осаждением водой из их ацетонного раствора.

**o*- и *p*-Нитрофениловые эфиры гексансульфоокислоты*. Смесь 9,1 г нитрофенола (0,065 моля), 3,6 г едкого кали (0,065 моля) и 200 мл сухого бензола кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. После охлаждения прибавлено 11,9 г гексансульфохлорида, и кипячение продолжено еще 6 часов, прибавлено 35 мл воды, бензольный слой отделен, промыт 50%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и высушен над хлористым кальцием. После удаления бензола на водяной бане остаток перегнан в вакууме.

Выходы и характеристика синтезированных нитрофениловых сульфозэфиров приведены в таблицах 1 и 2.

*Действие хлора на *o*- и *p*-нитрофениловые сульфозэфиры*. Хлорирование велось при температуре кипящей водяной бани—95°, при 150 и при 200° в присутствии и в отсутствие катализатора—иода. Во всех случаях привес реакционной смеси после пропуска хлора до постоянного веса был незначителен. Содержание в нем хлора после промывки водой и экстракцией эфиром—следы. В случае пропуска хлора при 95 и 150° исходный нитрофениловый эфир практически полностью получался обратно, при 200° имело место значительное осмоление.

Взаимодействие 2-нитро-4-хлорфенола с сульфохлоридами. К охлажденной льдом смеси 3,5 г хлорнитрофенола (0,02 моля) и 0,02 моля алкансульфохлорида прибавлялось постепенно 12 мл сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 5—6 дней, после чего прибавлялась разбавленная соляная кислота. Выделившийся сульфозфир экстрагировался эфиром. Дальнейшая обработка—как в случае получения нитрофениловых сульфозэфиров в присутствии водного раствора едкого натра.

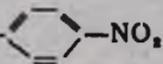
* В этих работах принимали участие С. А. Петросян и А. Х. Григорян.

R	Среда	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С
CH ₃	водный раствор NaOH	64,5	89—92*	—
C ₂ H ₅	.	52,2	47	—
C ₃ H ₇	.	54,3	64	—
n-C ₄ H ₉	.	50,9	—	220—223/15 мм
изо-C ₄ H ₉	.	37,8	—	184—185/4 мм
изо-C ₅ H ₁₁	.	38,1	—	231—233/11 мм
n-C ₆ H ₁₃	KOH в бензоле	17,1	—	232/9 мм
C ₆ H ₅	водный раствор NaOH	87,7	83**	—
C ₆ H ₅ CH ₃	.	65,7	100	—

* По литературным данным, т. пл. 94—95° [3].

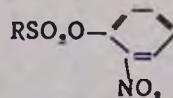
** По литературным данным, т. пл. 82° [1].

Таблица 1



n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% S		% N	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
—	—	—	—	15,15	14,75	5,85	6,45
—	—	—	—	13,89	13,85	5,78	6,06
—	—	—	—	13,23	13,06	5,65	5,71
1,5310	1,3241	60,84	60,68	12,39	12,35	5,66	5,40
1,5295	1,3169	60,70	60,68	12,68	12,35	5,80	5,40
1,5285	1,2546	67,03	65,30	11,64	11,72	5,53	5,13
1,5350	1,2477	71,61	69,91	10,57	11,15	5,05	4,87
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10,79	10,92	4,74	4,78

Таблица 2



R	Среда	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% S		% N	
							найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	водный раствор NaOH	61,4	87—90	—	—	—	—	—	14,88	14,75	6,21	6,45
C ₂ H ₅	.	27,8	—	185/14 мм	1,5381	1,4007	51,50	51,44	13,58	13,85	6,00	6,06
C ₃ H ₇	.	31,0	—	190/13 мм	1,5311	1,3644	55,56	56,06	12,96	13,06	5,69	5,71
n-C ₄ H ₉	.	52,5	—	192*/6 мм	1,5217	1,2821	61,58	60,68	12,34	12,35	5,40	5,40
изо-C ₄ H ₉	.	39,7	—	191/12 мм	1,5200	1,2936	60,84	60,68	11,74	12,35	5,34	5,40
изо-C ₅ H ₁₁	.	27,0	—	201/9 мм	1,5155	1,2680	64,90	65,30	11,60	11,72	5,28	5,13
n-C ₅ H ₁₁	KOH в бензоле	25,7	—	220—225/17 мм	1,5182	1,2287	70,78	69,91	12,12	11,15	5,10	4,87
C ₆ H ₅	водный раствор NaOH	63,0	66—68**	—	—	—	—	—	—	—	4,88	5,01
C ₆ H ₅ CH ₂	.	52,3	74—76	—	—	—	—	—	11,38	10,92	4,76	4,78

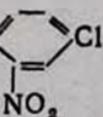
* По литературным данным, т. кип. 189—190°/5 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 1,2815 [2а].

** По литературным данным, т. пл. 75° [1].

RSO₂O—

R	Среда	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	n _D ²⁰
CH ₃	пиридин	24,0	74	—	—
C ₂ H ₅	"	53,6	—	189/9 мм	1,5420
n-C ₄ H ₉	"	27,9	—	216/21 мм	1,5370
C ₆ H ₅	водный раствор NaOH	98,7	74—76	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂	пиридин	65,6	115—117	—	—

Таблица 3



d_4^{20}	MRD		% S		% Cl		% N	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
—	—	—	12,66	12,72	14,70	14,12	4,96	5,56
1,4183	62,02	60,93	12,07	11,45	12,36	12,70	5,29	5,04
1,3777	65,73	65,55	10,73	10,90	12,68	12,09	5,19	4,76
—	—	—	9,80	10,22	11,69	11,32	4,64	4,48
—	—	—	9,60	9,77	10,91	10,84	4,31	4,27

2-Нитро-4-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты получен в условиях синтеза нитрофениловых сульфозэфиров—в присутствии водного раствора едкого натра.

Выходы и характеристика синтезированных 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров приведены в таблице 3.

Гидролиз нитро- и хлорнитрофениловых сульфозэфиров. Смесь 2,6 г *p*-нитрофенилового эфира бутансульфокислоты (0,01 моля) и 4 мл 10%-ного водного раствора едкого натра перемешивалась в течение 4 часов при комнатной температуре, после чего реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Получено ~0,3 г сырого натриевого производного *p*-нитрофенола (проверено превращением в *p*-нитрофенол обработкой соляной кислотой). Из эфирного экстракта получено обратно 2,2 г исходного сульфозэфира (проверено по константам).

Аналогично гидролизом 1,5 г 2-нитро-4-хлорфенилового эфира бензолсульфокислоты (0,005 моля) получено 0,2 г фенолята и 1,1 г исходного сульфозэфира, а гидролизом 2,8 г (0,01 моля) 2-нитро-4-хлорфенилового эфира пропансульфокислоты—0,8 г фенолята и 1 г исходного сульфозэфира.

Выводы

1. Взаимодействием *o*- и *p*-нитрофенолов с метан-, этан-, пропан-, *n*-бутан-, изобутан-, изопентан-, *n*-гексан-, бензил- и бензолсульфохлоридами в присутствии щелочи получены *o*- и *p*-нитрофениловые эфиры соответствующих сульфокислот.

2. Показано, что *o*- и *p*-нитрофениловые сульфозэфиры не реагируют с хлором в условиях хлорирования фениловых эфиров.

3. 2-Нитро-4-хлорфениловые эфиры метан-, пропан-, *n*-бутан- и бензилсульфокислот синтезированы взаимодействием 2-нитро-4-хлорфенола с соответствующими сульфохлоридами в пиридине, а 2-нитро-4-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты—в присутствии водного раствора едкого натра.

4. Показано, что в отличие от *p*-нитрофениловых эфиров алкансульфокислот и 2-нитро-4-хлорфениловых эфиров ароматических сульфокислот 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры алкансульфокислот легко гидролизуются в присутствии водного раствора едкого натра.

Հ. Ց. Ծսայան. Մ. Ա. Գրիգորյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈԹՔՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VII: Նիտրո- և քլորնիտրոֆենիլային սուլֆոէսթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Սուլֆոթիթուների նիտրո- և քլորնիտրոֆենիլային էսթերները համեմատաբար քիչ են ուսումնասիրված, մինչդեռ այդ միացությունները կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ինսեկտիցիդներ և ակարիցիդներ:

Ներկա աշխատանքում նկարագրված են բենզոլսուլֆոթիթի և մի շարք արկանսուլֆոթիթուների օ- և պ-նիտրո-, ինչպես և Չ-նիտրո-4-քլորֆենիլային էսթերների սինթեզը և հատկությունները:

օ- և պ-նիտրոֆենիլային սուլֆոէսթերները բավարարելով ստացել ենք նիտրոֆենոլի և համապատասխան սուլֆոքլորիդի փոխազդեցությամբ ջրային NaOH-ի ներկայությամբ, կամ KOH-ի ներկայությամբ բենզոլի միջավայրում:

Այդ նույն եղանակը կիրառելի է բենզոլսուլֆոթիթի Չ-նիտրո-4-քլորֆենիլային էսթերի ստացման համար:

Արկանսուլֆոթիթուների Չ-նիտրո-4-քլորֆենիլային էսթերները հաջողվել է ստանալ պիրիդինի ներկայությամբ, երբ բացառվում է այդ սուլֆոէսթերների հիդրոլիզը:

Ցույց է տրված, որ ինչպես օ- այնպես էլ պ-նիտրոֆենիլայինսուլֆոէսթերները սուլֆոթիթուների ֆենիլային և քլորֆենիլային էսթերների քլորման պայմաններում չեն ենթարկվում քլորման, որը բացատրվում է նիտրոլամբի ազդեցությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Gzorgescu, Bull. Soc. Scinte, Bucuresci 8, 669 [C. 1900, I, 543].
2. а) Գ. Թ. Եսայան, Ա. Գ. Վարդանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 119 (1958); б) Գ. Թ. Եսայան, Գ. Մ. Մարձջանյան, Ք. Օ. Օգանեսյան, Ա. Կ. Սեսյան, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
3. E. Schall, J. pr. [2] 48, 247 (1893).
4. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володович, Н. Н. Мельников, Н. М. Рублева, ЖОХ 28, 2579 (1956); В. Д. Азатян, Գ. Թ. Եսայան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 369 (1958).
5. E. Misslin, A. Bau, Helv. chim. Acta 2, 298 (1919).
6. T. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 81, 2548 (1939).
7. A. Faust, E. Saame, Ann., spl. 7, 195 (1870).