ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 1, 1961 Химические науки

В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян и Г. А. Галоян

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение VIII. Синтез *n*-хлорфениловых эфиров некоторых алифатических и циклоалифатических сульфокислот

Ранее нами были синтезированы для испытания на акарцидно-инсектицидную активность *n*-хлорфениловые эфиры некоторых алифатических, а также γ-хлоркротил- и бензилсульфокислот [1]:

$$n\text{-}RSO_3C_6H_4Cl, \text{ где}$$

$R = C_2H_5$, н-C_3H_7, н-C_4H_9, изо-C_4H_9, $CH_3CCl=CHCH_2$ и $C_6H_5CH_2$.

Поскольку некоторые из этих эфиров, по предварительным данным, оказались обладающими высокой акарицидной активностью, то мы сочли интересным просинтезировать для биологического испытания также некоторые другие члены гомологического ряда *n*-хлорфениловых эфиров алифатических сульфокислот с содержанием большего числа атомов углерода в сульфокислотном радикале: н-пентан-, изопентан-, н-гексан- и н-октансульфокислот.

Нам показалось также интересным просинтезировать *n*-хлорфениловые эфиры циклопентан- и циклогексансульфокислот для сравнения их активности с активностью соответствующих эфиров алкансульфокислот с одинаковым содержанием атомов углерода в сульфокислотном радикале и *n*-хлорфениловой эфир циклогексилметансульфокислоты—для сравнения его активности с таковой соответствующего эфира с ароматическим кольцом—бензилсульфокислоты.

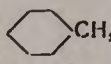
Исходным материалом для синтеза нужных нам эфиров служили, как и ранее, фенол и хлорангидриды соответствующих сульфокислот. Фениловые эфиры алкан- и циклогексилметансульфокислот получены нами с выходами от 56,5 до 78%, эфиры циклансульфокислот—36—48%-ными выходами теоретического количества. Некоторые их константы и данные элементарного анализа представлены в таблице 1.

Эти эфиры затем хлорировались с образованием *n*-хлорпроизводных с выходом 61—84% от теории. Некоторые их константы и данные элементарного анализа представлены в таблице 2.

Таким образом, метод получения *n*-хлорфенилового эфира метансульфокислоты [2], ранее примененный нами для получения *n*-хлорфениловых эфиров алкансульфокислот путем хлорирования фениловых эфиров этих кислот при 100°, теперь нами распространен и на фениловые эфиры циклопентан-, циклогексан- и циклогексилметансульфокислот. На примере последних он оказался простым и удобным

Таблица 1

$RSO_3C_6H_5$

	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ на S в % найдено	Анализ на S в % вычислено
н-C_5H_{11}	61	—	164—165	12	1,50100	1,13049	59,472	59,097	13,82	14,36
изо-C_5H_{11}	58,6	—	165—166	10	1,50187	1,12967	59,596	59,097	14,17	14,36
н-C_6H_{13}	78,3	—	168—170	4	1,49770	1,12290	63,228	63,715	13,10	13,23
н-C_8H_{17}	56,5	—	194—195	9,5	1,49490	1,07340	73,448	72,951	12,52	11,86
	36,2	—	165—167	6	1,52680	1,22540	56,681	55,797	14,65	14,15
	48	—	197—201	10	1,53320	1,19010	52,687	61,575	12,93	13,30
	60	74	—	—	—	—	—	—	13,01	12,50

также для получения с хорошими выходами *п*-хлорфениловых эфиров сульфокислот ряда цикланов и циклоалкилалканов.

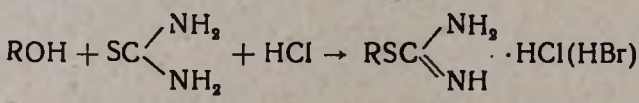
Строение полученных *п*-хлорфениловых эфиров доказно на примере *п*-хлорфенилового эфира этансульфокислоты его омылением и получением при этом *п*-хлорфенола, температуры кипения и плавления которого совпали с приведенными в литературе [3].

Образцы синтезированных *п*-хлорфениловых эфиров переданы для испытания в Институт земледелия МСХ АрмССР. О результатах испытаний будет сообщено отдельно.

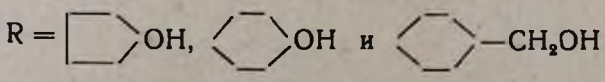
Экспериментальная часть

Исходные хлорангидриды сульфокислот были получены хлорированием в водной среде [4] соответствующих алкантиоцианатов, хлористоводородных солей циклоалканизотиомочевины и бромистоводородной соли циклогексанизотиомочевины, полученных нами по прописи для циклогексанизотиомочевины [5].

Для образования первых двух из названных солей



где



в отличие от хлористоводородных солей γ-хлоркротил- и бензил-изотиомочевин потребовалось 60-и часовое, а для бромистоводородной

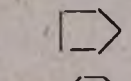
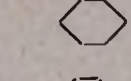
R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Давл. в мм
н-C_5H_{11}	70	—	167—170	3
изо-C_5H_{11}	72,6	—	173—177	7
н-C_6H_{13}	61,3	—	192--195	4,5
н-C_8H_{17}	62	—	203—208	5
	84,2	74—75	174	7—6
	63	—	199—201	6

Таблица 2

$RSO_2C_6H_4Cl$-n

n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ в %			
				Cl		S	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,5143	1,2338	64,123	63,964	—	—	12,15	12,21
1,5162	1,2290	64,574	63,964	12,84	13,07	12,28	12,21
1,5102	1,2149	68,1864	68,582	—	—	11,64	11,58
1,5079	1,1668	77,869	77,818	—	—	10,63	10,52
—	—	—	—	14,00	13,60	13,05	12,28
1,5497	1,3273	66,028	66,382	12,62	12,83	11,35	11,05
1,5370	1,2896	70,014	71	12,60	12,30	11,83	11,08

соли циклогексилметанизотиомочевины (выход 95%)—3—4-часовое кипячение с обратным холодильником.

Хлористоводородная соль циклопентанизотиомочевины и бромистоводородная соль циклогексилметанизотиомочевины не описаны в литературе. Это белые кристаллические вещества. Температура плавления первой соли 109—110°, второй соли 149—150°.

Не описаны в литературе также циклопентан- и циклогексилметансульфохлориды. Константы циклопентансульфохлорида: т. кип. 97—99°/6 *мм*; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,3253. MR_D найдено 36,567, вычислено 36, 50.

Циклогексилметансульфохлорид—бесцветные кристаллы, т. пл. 114—115°.

Циклопентанол был приготовлен нами гидрированием циклопентанона по Мейервейн-Понндорфу в условиях, указанных Слободиным и сотрудниками [6].

Циклогексилметанол получен из циклогексанола через циклогексилхлорид по реакции Гриньяра [7]. Действием PBr_3 из него был получен бромистый циклогексилметан 8].

Фениловые и п-хлорфениловые эфиры были получены методом, описанным нами ранее [1].

Омыление п-хлорфенилового эфира этансульфокислоты. 4 *г* эфира нагревались с 2,8 *г* КОН в 70%-ном водном растворе диоксана на водяной бане в течение 3-х часов. К полученной гомогенной реакционной жидкости было прибавлено 10 *мл* соляной кислоты. Выделившееся тяжелое масло, просушенное над безводным сульфатом магния, перегналось при 216°. Закристаллизовавшиеся при охлаждении льдом кристаллы плавились при 40°.

По литературным данным, т. кип. *п*-хлорфенола 216°, т. пл. 41° [9].

Выводы

1. Синтезированы фениловые эфиры н-пентан-, изо-пентан-, н-гексан-, н-октан-, циклопентан-, иклогексан- и циклогексилметансульфокислот с выходом 36—78% теоретического количества.

2. Хлорированием полученных фениловых эфиров алкан- и циклоалкансульфокислот при 100° в присутствии следов йода получены соответствующие *п*-хлорзамещенные эфиры с выходами 61—84% от теории.

Строение полученных *п*-хлорфениловых эфиров доказано на примере эфира этансульфокислоты его омылением и получением *п*-хлорфенола.

3. На примере фениловых эфиров циклопентан-, циклогексан- и циклогексилметансульфокислот установлено, что примененный метод получения *п*-хлорфениловых эфиров алкансульфокислот вполне пригоден также для получения с хорошими выходами *п*-хлорфениловых эфиров циклансульфокислот.

4. Все упомянутые фениловые и *п*-хлорфениловые эфиры, хлористоводородная соль циклопентан- и бромистоводородная соль циклогексилметанизотиомочевины, а также циклопентан- и циклогексилметансульфохлориды нами описываются впервые.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 XI 1960

Վ. Դ. Ազատյան, Հ. Տ. Իսայան, Գ. Ս. Գալոյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՔԹՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VIII: Մի քանի ալիֆատիկ և ցիկլոալիֆատիկ սուլֆոքթուների պ-քլորֆենիլային էսթերների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Նախկինում մենք սինթեզել և փորձարկման էինք հանձնել մի քանի ալկանսուլֆոքթուների պ-քլորֆենիլային էսթերներ, որոնցից մի քանիսը, ըստ նախնական փորձարկման տվյալների, ցույց են տվել ակարիցիդալին բարձր ակտիվություն։

Մենք հետաքրքիր համարեցինք սինթեզել և փորձարկման հանձնել սուլֆոքթվալին ռադիկալում ավելի մեծ թվով ածխածնային ատոմներ (C_5-C_8) պարունակող նույն շարքի էսթերների նաև մի քանի այլ ներկայացուցիչներ, ինչպես և ցիկլոպենտան- և ցիկլոհեքսան սուլֆոքթուների պ-քլորֆենիլային էսթերները՝ նրանց ակտիվությունը նույն քանակով ածխածնային ատոմներ պարունակող համապատասխան ալկանսուլֆոքթուների պ-քլորֆենիլային էսթերների ակտիվության հետ համեմատելու նպատակով, և ցիկլոհեքսիլմեթանսուլֆոքթվի պ-քլորֆենիլային էսթերը՝ նրա ակտիվությունը բենզիլսուլֆոքթվի համապատասխան էսթերի ակտիվության հետ համեմատելու նպատակով։

Ալկան- և ցիկլոհեքսիլմեթանսուլֆոքթուների ֆենիլային էսթերներն ստացել ենք տեսականի 56,5—78%, ցիկլանսուլֆոքթուներինը՝ 36—48%, իսկ պ-քլորֆենիլային էսթերներինը՝ 61—84% ելքերով։ Բոլոր միացությունների մի քանի ֆիզիկաքիմիական հաստատունները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում։

Ներկա աշխատանքով ալկանսուլֆոքթուների պ-քլորֆենիլային էսթերներ սինթեզելու համար առաջներում մեր կիրառված մեթանսուլֆոքթվի պ-քլորֆենիլային էսթերների ստացման մեթոդը մենք տարածել ենք նաև ցիկլոպենտան-, ցիկլոհեքսան- և ցիկլոհեքսիլմեթան սուլֆոքթուների ֆենիլային էսթերների վրա և նրանց օրինակի վրա ցույց տվել, որ այդ մեթոդը պարզ և հարմար դուրս եկավ լավ ելքերով նաև ցիկլանների և ցիկլոալկիլալկանների սուլֆոքթուների պ-քլորֆենիլային էսթերներ ստանալու համար։

Ստացված պ-քլորֆենիլային էսթերներից կատարված ապացուցել ենք էթանսուլֆոքթվի պ-քլորֆենիլային էսթերի օրինակի վրա՝ նրա օճառացմամբ և պ-քլորֆենոլի ստացմամբ, որի հալման և եռման ջերմաստիճանները համընկնում են գրականության մեջ նշված տվյալներին։

Ստացված բոլոր միացությունները նկարագրվում են առաջին անգամ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 369 (1958).
2. *Л. Г. Вольфсон С. Д. Володкович, Н. Н. Мельников, И.М. Рублева*, ЖОХ 26, 2579 (1956).
3. Словарь орг. соед. I. ИЛ, Москва, 1959, 518.
4. *T. B. Johnson, J. B. Douglass*, 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. 59, 1837, 2439 (1937); C. *Ziegler, J. M. Sprague*, J. Org. Chem. 16, 621 (1951); Science 83, 528 (1938).
5. *J. M. Sprague, T. B. Johnson*, J. Am. Chem. Soc. 59, 1837 (1937).
6. *Я. М. Слободин, М. Л. Блинова, Н. И. Девятова*, ЖОХ 24, 1639 (1954).
7. Синтезы орг. препаратов 1. ИЛ, Москва, 515, 1949.
8. *D. Perlman, D. Davidson, M. T. Bogert*, J. Org. Chem. 1, 288 (1936).
9. *Dubois*, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1886, 283.