ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 2, 1961 Химические науки

В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. О. Ншанян

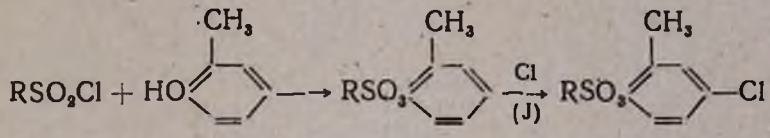
Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение IX. Синтез 2-метил-4-хлорфениловых эфиров алифатических и некоторых циклопарафиновых сульфокислот

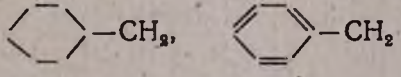
Двумя из нас ранее были синтезированы для испытания на акарицидно-инсектицидную активность *п*-хлорфениловые эфиры некоторых алифатических, а также γ-хлоркротил- и бензилсульфокислот [1], а совместо с Галоян—еще несколько представителей эфиров гомологического ряда алкансульфокислот, а также циклопентан-, циклогексан- и циклогексилметансульфокислот [2].

Было интересно выяснить, как отразится на акарицидно-инсектицидную активность этих *п*-хлорфениловых эфиров введение метильной группы в положение-2 фенильного кольца.

С этой целью нами синтезирован ряд *о*-крезиловых эфиров алкан- и циклоалкансульфокислот, которые затем были хлорированы при 100° в присутствии кристаллика йода с целью получения из них 4-хлорпроизводных:



$R = C_2H_5$, н-C_3H_7, н-C_4H_9, изо-C_5H_{11}, $CH_3CCl{=}CHCH_2$, ,



Строение полученных 2-метил-4-хлорфениловых эфиров доказано на примере 2-метил-4-хлорфенилового эфира изопентансульфокислоты омылением его с помощью 10%-ного раствора едкого натра и получением 2-метил-4-хлорфенола, константы которого совпали с литературным данными [3].

Таким образом, метод получения *п*-хлорфениловых эфиров алкан- и циклоалкансульфокислот нами распространен и на *о*-крезиловые эфиры тех же сульфокислот и оказался успешным и для получения последних. *о*-Крезиловые эфиры сульфокислот получены с выходами 43—80,5%, а 4-хлорпроизводные этих эфиров—с выходами 63—90% теоретического количества.

Экспериментальная часть

Исходными материалами для синтеза *о*-крезиловых эфиров служили *о*-крезол и хлорангидриды этан-, н-пропан-, н-бутан-, изопентан-, 3-хлорбутен-2-, циклопентан-, циклогексилметан- и бензилсульфокислот, полученных нами из соответствующих изотиоцианатов или хлористо- и бромистоводородных солей алкан- и циклоалканизотиомочевин [1, 2].

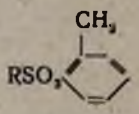
Синтез крезиловых и 4-хлоркрезиловых эфиров осуществлен методом и в условиях, описанных в упомянутых сообщениях: взаимодействием эквимолекулярных количеств крезола, 10%-ного водного раствора едкого натра и соответствующих сульфохлоридов и хлорированием полученных чистых крезиловых эфиров в присутствии следов йода при нагревании на кипящей водяной бане.

Данные о всех эфирах приведены в таблицах 1 и 2.

Все полученные нами эфиры описываются впервые.

Образцы 2-метил-4-хлорфениловых эфиров переданы в Институт земледелия МСХ АрмССР. Результаты испытаний будут опубликованы отдельно.

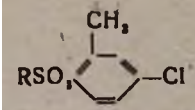
Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Давление в *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ на S в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_2H_5	80,5	—	160	12	1,5139	1,1930	50,505	49,861	15,70	16,01
н-C_3H_7	61,9	—	156	8	1,5090	1,1634	54,967	54,479	15,40	14,96
н-C_4H_9	71,7	—	150—152	5	1,5035	1,1441	59,057	59,097	14,38	14,03
изо-C_5H_{11}	66,1	—	149—152	5	1,5001	1,1111	64,108	63,715	13,50	13,23
$CH_3CCl{=}CHCH_2$	43,0	—	162—164	5	1,5315	1,2686	63,521	63,497	12,05	12,29
	46,8	—	175	6	1,5205	1,1981	61,029	61,515	—	—
	77,2	38—40	207—209	7	—	—	—	—	12,00	11,90
	77,2	64—65	—	—	—	—	—	—	12,04	12,22

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Давление в мм
C_2H_5	64,9	—	178—182	13
н-C_3H_7	67,0	—	175—179	11
н-C_4H_9	70,0	—	168—172	5
изо-C_5H_{11}	73,9	—	178—182	8
$CH_2CCl—CHCH_2$	72,0	—	176—179	5
	65,0	—	188—190	1
	65,3		218—220	10

Таблица 2



n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ в %: S найдено	S вычислено	Cl найдено	Cl вычислено
1,5292	1,3161	55,025	54,728	13,27	13,66	15,10	15,17
1,5190	1,2455	60,616	59,346	13,08	12,88	14,12	14,25
1,5185	1,2491	63,803	63,964	12,23	12,18	16,27	17,50
1,5080	1,2017	68,614	68,582	12,03	11,57	12,96	12,81
1,5420	1,4085	65,962	68,364	10,14	10,86	24,65	24,02
1,5375	1,3218	64,973	66,372	11,33	11,67	—	—
1,5161	1,2747	71,76	70,41			11,44	11,61
—	—	—	—	—	—	12,20	11,95

Выводы

1. Просинтезированы описываемые впервые крезиловые эфиры этан-, н-пропан-, н-бутан-, изопентан-, 3-хлорбутен-2-циклопентан-, циклогексилметан- и бензилсульфокислот.

2. Хлорированием этих эфиров при 100° и в присутствии следов йода получены соответствующие 4-хлорпроизводные, также описываемые впервые. Таким образом, установлено, что метод получения *п*-хлорфениловых эфиров алкан- и циклоалкансульфокислот с таким же успехом применим и для получения 4-хлорпроизводных соответствующих *о*-крезиловых эфиров.

3. Выходы *о*-крезиловых эфиров составили 43—81%, а их 4-хлорпроизводных — 65—90% теоретического количества.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 III 1961

Վ. Դ. Ազատյան, Հ. Տ. Եսայան, Ա. Հ. Նշանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՒԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IX: Ալիֆատիկ և որոշ ցիկլոպարաֆինային սուլֆոօքսուների 2-մեթիլ-4-քլորֆենիլային էսթերների սինթեզ

Ամփոփում

Առաջներում մենք սինթեզել ենք մի շարք ալկան- և ցիկլոալկանսուլֆոթթուների պ-քլորֆենիլային էսթերներ և հանձնել փորձարկման՝ գլուղատնտեսության որոշ վնասատուների վերաբերմամբ։ Այդ պրեպարատներից մի քանիսը, նախնական փորձարկման տվյալների համաձայն, ունեն ղգալի ակտիվություն։

Հետաքրքիր էր պարզել, թե ինչպե՞ս կփոփոխվի այդ նյութերի հիշյալ ակտիվությունը՝ ֆենոլի օղակի մեջ 2-րդ դիրքում մեթիլ խումբ մտցնելու դեպքում։

Այդ նպատակով մեր նախորդ հոդվածներում նկարագրված եղանակով սինթեզել ենք էթան-, ն-պրոպան-, ն-բուտան-, իզոամիլ-, 3-քլորկրոտիլ-, ցիկլոպենտան-, ցիկլոհեքսիլմեթան-, և բենզիլսուլֆոթթուների օ-կրեզիլային էսթերները, որոնց ալկուհետև քլորել ենք առաջներում մեր հաղորդած պայմաններում և ստացել այդ էսթերների 4-քլորային ածանցյալները։

Ստացված նյութերի կառուցվածքն ապացուցել ենք իզոամիլսուլֆոթթվի 4-քլորկրեզիլային էսթերի օրինակի վրա՝ այն NaOH-ի լուծույթով օճառացնելով և 4-քլորկրեզոլ ստանալով։ Այսպիսով ալկան- և ցիկլոալկանսուլֆոթթուներից և ֆենոլից քլորֆենիլային էսթերների ստացման եղանակը տարածել ենք նաև այդ սուլֆոթթուների ու կրեզոլի վրա, ստանալով համապատասխան 4-քլորկրեզիլային էսթերներ։

Սինթեզված էսթերների վերաբերյալ տվյալները ամփոփված են 1 և 2 աղյուսակներում։

Բոլոր էսթերները նկարագրվում են առաջին անգամ։

Ստացված էսթերների նմուշները հանձնված են Հայկական ՍՍՌ ԳՄ Երկրագործության ինստիտուտին։ Փորձարկման արդյունքները կտպագրվեն առանձին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян,* Изв. АН АрмССР ХН 11, 369 (1958).
2. *В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян,* Изв. АН АрмССР, ХН 14, 57 (1961).
3. Словарь орг. соединений I. ИЛ, Москва, 1949.