

Г. Т. Есаян, С. Г. Агбалян, М. А. Григорян

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение X. Нитрование 2-галоидфениловых сульфозэфиров

Ранее взаимодействием 2-нитро-4-хлорфенола с сульфохлоридами в щелочной среде были синтезированы 2-нитро-4-хлорфениловые эфиры некоторых сульфокислот [1]. С целью получения хлорнитрофениловых эфиров с иным расположением галоида и нитрогруппы в бензольном кольце и изучения их акарицидной-инсектицидной активности нами была исследована реакция нитрования 2-хлор- и 2-бромфениловых эфиров ряда сульфокислот.

Известно, что нитрование фенилового эфира метансульфокислоты приводит к образованию 4-нитрофенилового эфира [2]. При нитровании 2-хлорфенола [3,4] и его метилового эфира [5] образуются главным образом 4- и 6-нитропроизводные.

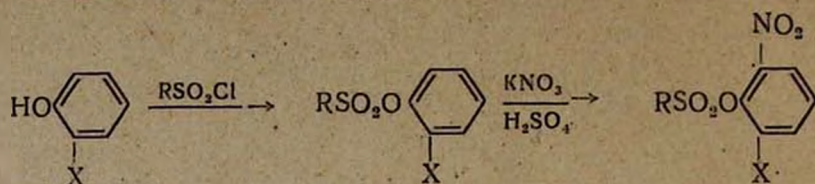
Наши опыты показали, что практически единственным продуктом нитрования 2-галоидфениловых сульфозэфиров является 6-нитропроизводное. Эти результаты можно было ожидать, учитывая, что $-\text{OSO}_2\text{R}$ -группа сравнима с $-\text{OCOR}$ -группой, которая по относительному направляющему влиянию слабее гидроксила, но тем не менее сильнее галоида [6]; таким образом, в нашем случае в отличие от 2-хлорфенола ориентирующие действия галоида и $-\text{OSO}_2\text{R}$ -группы как бы компенсируются в положении 4, а в положении 6 преобладает действие последней.

Нитрование галоидфениловых сульфозэфиров велось в условиях нитрования фенилового эфира метансульфокислоты в мононитропроизводное при помощи рассчитанного количества азотнокислого калия в присутствии H_2SO_4 .

Строение полученных нитрогалоидсульфозэфиров было установлено на примере эфира этансульфокислоты путем гидролиза в щелочной среде; при этом получен лишь один фенол—2-хлор-6-нитрофенол.

2-Хлор- и 2-бромфениловые эфиры были синтезированы обычным способом—взаимодействием 2-галоидфенола с соответствующими сульфохлоридами в присутствии щелочи.

Синтезированные эфиры за исключением 2-хлорфенилового эфира бензолсульфокислоты [7] описываются впервые:



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

Первичные испытания 2-галогид-6-нитрофениловых сульфозэфиров, проведенные в Институте земледелия МСХ АрмССР под руководством Марджаняна, показали, что большинство из них обладает акарицидной активностью. Особенно активны эфиры бензол- и бензилсульфокислот. Так, например, 2-бром-6-нитрофениловый эфир бензилсульфокислоты по активности против паутинного клещика на хлопчатнике значительно превосходит известный акарицид «эфирсульфонат». Более подробно об инсектицидной активности галогиднитрофениловых сульфозэфиров будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные алкилсульфохлориды были получены из соответствующих тиоцианатов, бензилсульфохлорид — из S-бензилизотиомочевины [8].

2-Галогидфениловые сульфозэфиры. К смеси 0,1 моля 2-галогидфенола и 0,1 моля сульфохлорида прибавлялись постепенно 40 мл 10%-ного водного раствора едкого натра (эквивалентное количество). Реакционная смесь перемешивалась при 40—45° в течение 6 часов; после охлаждения экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 5%-ным водным раствором едкого натра и сушился над хлористым кальцием. В большинстве случаев после удаления эфира оставался жидкий вязкий продукт реакции, который разгонялся в вакууме. В случае получения кристаллического остатка последний перекристаллизовывался из водного ацетона.

Выход и характеристики полученных 2-галогидфениловых сульфозэфиров приведены в таблице 1.

Нитрование. К охлажденному льдом раствору 2,3 г азотнокислого калия в 10 г конц. серной кислоты медленно прибавлялась смесь 0,03 моля галогидфенилового сульфозэфира и 12 г конц. серной кислоты. После суточного стояния при комнатной температуре реакционная смесь выливалась в ледяную воду. Продукт реакции экстрагировался эфиром, эфирный экстракт сушился над хлористым кальцием. Дальнейшая обработка — как в случае галогидфениловых эфиров. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Гидролиз хлорнитрофенилового эфира этансульфокислоты. Смесь 4,6 г сульфозэфира и 6,8 мл 20%-ного водного раствора NaOH нагревалась при 60—65° в течение 10 часов. После охлаждения реак-

R	X	Выход в %	Т. пл. в °C
CH ₃	Cl	43,6	—
CH ₃	Br	16,0	—
C ₂ H ₅	Cl	53,2	—
C ₂ H ₅	Br	43,2	—
н-С ₄ H ₉	Cl	53,5	—
н-С ₄ H ₉	Br	19,20	—
нзо-С ₄ H ₉	Cl	50,0	—
нзо-С ₄ H ₉	Br	27,6	—
нзо-С ₅ H ₁₁	Cl	58,5	—
нзо-С ₅ H ₁₁	Br	50,8	—
C ₆ H ₅	Cl	52,2	43—44*
C ₆ H ₅	Br	73,9	51—52
C ₆ H ₅ CH ₃	Cl	54,6	37—38
C ₆ H ₅ CH ₃	Br	82,1	67—68

* По литературным данным, т. пл. 41—43° [7].

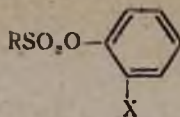
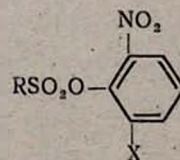


Таблица 1

Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		% S		% X	
			найдепо	вычислено	найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
157—158/12	1,5232	1,3673	45,49	46,15	15,04	15,49	17,40	17,16
175—176/15	1,5434	1,6520	47,86	48,32	12,45	12,72	32,74	31,87
160—163/9	1,5222	1,3242	50,85	50,11	14,30	14,51	16,36	16,09
182—183/14	1,5384	1,5662	52,95	53,00	12,10	12,07	30,01	30,18
180—181/13	1,5120	1,2550	59,50	59,34	13,03	12,88	14,43	14,28
193—194/13	1,5278	1,4311	62,81	62,17	10,90	10,92	27,21	27,30
160—162/15	1,5180	1,2346	60,66	59,34	13,12	12,88	14,02	14,28
183—184/14	1,5247	1,4380	62,33	62,17	10,86	10,92	27,52	27,30
176—177/6	1,5050	1,2738	63,53	63,96	12,30	12,19	13,27	13,52
185/11	1,5279	1,3726	67,22	66,79	10,55	10,42	26,51	26,05
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	10,70	10,22	26,09	25,55
—	—	—	—	—	12,72	11,32	12,75	12,56
—	—	—	—	—	9,75	10,15	24,63	24,46

Таблица 2



R	X	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		% S		% X		% N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	Cl	43,3	—	167—168/13	1,5498	1,5125	51,58	51,69	11,88	12,72	13,57	14,11	—	—
CH ₃	Br	50,8	—	183—184/13	1,5572	1,6444	55,27	55,22	10,46	10,81	—	—	—	—
C ₂ H ₅	Cl	40,9	—	210—211/11	1,5519	1,4802	57,36	56,31	11,85	12,05	13,40	13,37	5,79	5,28
C ₂ H ₅	Br	33,9	—	183/5	1,5654	1,6709	59,97	59,34	10,94	10,32	25,87	25,80	4,46	4,51
н-C ₄ H ₉	Cl	70,5	—	231—232/14	1,5335	1,3746	66,31	65,55	10,75	10,90	12,45	12,09	5,14	4,77
н-C ₄ H ₉	Br	46,4	—	219—220/9	1,5492	1,5587	68,82	68,37	9,23	9,46	23,80	23,96	4,19	4,14
изо-C ₄ H ₉	Cl	62,0	—	201—204/4	1,5412	1,3884	66,38	65,55	11,02	10,90	11,78	12,09	5,26	4,77
изо-C ₄ H ₉	Br	50,0	—	219—220/13	1,5532	1,5577	72,33	73,09	9,46	9,09	23,17	22,72	3,59	3,97
изо-C ₅ H ₁₁	Cl	49,5	—	220—222/10	1,5293	1,3426	70,67	70,17	10,29	10,40	11,20	11,34	4,63	4,55
изо-C ₅ H ₁₁	Br	50,0	—	219—220/8	2,5532	1,5577	72,33	73,09	9,46	9,09	23,17	22,72	3,59	3,97
C ₆ H ₅	Cl	57,9	85—87	—	—	—	—	—	10,27	10,20	11,25	11,32	4,26	4,46
C ₆ H ₅	Br	27,8	—	—*	1,5922	1,6188	74,86	74,01	9,51	8,94	22,60	22,34	3,41	3,91
C ₆ H ₅ CH ₃	Cl	60,0	—	—*	1,6154	1,4435	75,80	75,80	9,62	9,77	10,44	10,84	4,09	4,27
C ₆ H ₅ CH ₂	Br	56,0	62—63	—	—	—	—	—	8,85	8,60	21,31	21,50	3,40	3,76

* При перегонке разлагается, исследован остаток после удаления растворителя.

ционная смесь промывалась эфиром, фенолят раст. орлялся в воле и прибавлялась соляная кислота до кислой реакции на конго. Выпавшее масло при стоянии закристаллизовывалось (n_D^{20} : 2,72); из него перекристаллизацией из горячей воды выделены желтые кристаллы с т. пл. 70—71°. Выпариванием фильтрата не выделено существенных количеств какого-либо другого вещества.

2-Хлор-4-нитрофенол плавится при 111° (бесцветные кристаллы из воды), 2-хлор-6-нитрофенол (желтые кристаллы из воды)—при 70° [3]. Проба смешения с заведомым образцом последнего не дала депрессии.

Выводы

Нитрованием 2-хлор- и 2-бромфениловых эфиров метан-, этан-, н-бутан-, изобутан-, изопентан-, бензол- и бензилсульфокислот синтезированы соответствующие 2-галонд-6-нитрофениловые сульфозефиры, представляющие интерес как акарициды.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 III 1962

Հ. Տ. Եռայան, Ս. Գ. Աղբալյան, Մ. Ս. Գրիգորյան

ՇԵՏԱՉՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈԹՅՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՌՈՒՄ

Հաղորդում X: 2-Հալոհիդֆենիլային սուլֆոէսթերների նիտրումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ քլորնիտրո-և բրոմնիտրոֆենիլային նոր սուլֆոէսթերներ և պարզել նրանց ինսեկտիցիդային—ակարիցիդային հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն 2-քլորֆենոլի, ալիֆատիկ և արոմատիկ սուլֆոէսթերների 2-քլոր- և 2-բրոմֆենիլային էսթերների նիտրումը տալիս է միայն 6-նիտրոածանցյալ:

Ելանյութ հանդիսացող 2-քլոր- և 2-բրոմֆենիլային էսթերները ստացել ենք 2-հալոհիդֆենոլները փոխադրելով համապատասխան սուլֆոքլորիդների հետ (մեթան-, էթան-, նորմալ բուտան-, իզոբուտան-, իզոպենտան-, բենզոլ- և բենզիլսուլֆոքլորիդ) կծու նատրիումի ջրային լուծույթի ներկայությամբ:

2-Հալոհիդֆենիլային սուլֆոէսթերների նիտրումը կատարել ենք կալիումի նիտրատի և խիտ ծծմբական թթվի խառնուրդի ներկայությամբ սենյակային ջերմաստիճանում:

Ստացված հալոհիդնիտրոֆենիլային սուլֆոէսթերների կառուցվածքը՝ որպես 2-հալոհիդ-6-նիտրոֆենիլային էսթերներ, հաստատված է հիմնական հիդրոլիզով էթանսուլֆոթթվի քլորնիտրոֆենիլային էսթերի օրինակի վրա: Հիդրոլիզի միակ արդյունքը հանդիսացել է 2-քլոր-6-նիտրոֆենոլը:

Հստակապես ՄՍՌ Գլուղմինիստրուքյան Երկրագործական ինստիտուտի տվյալների սինթեզված 2-հալոնիլ-6-նիտրոֆենիլային էսթերներից որպես ալարիցիդներ հատկապես ակտիվ են բնիզոլ- և բնիզիսուլֆոթթուների էսթերները:

ЛИТЕРАТУРА

1. Գ. Դ. Եսայան, Մ. Ա. Գրիգորյան, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 433 (1960).
2. E. Schall, J. pr. Chem. [2] 48, 257 (1893).
3. A. Faust, H. Müller, Ber. 5, 777 (1872); Lieb. Ann. 173, 303 (1874).
4. S. Takagi, M. Tanaka, J. Pharm. Soc. Japan 517, 15 (1925) [С. 1926, 1, 182].
5. K. C. Ingold, E. W. Smith, J. Chem. Soc. 1927, 1690.
6. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии. ИЛ, Москва, 1960, 486.
7. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. И. Мельников, Н. А. Рублева, ЖОХ 26, 2579 (1956).
8. T. C. Johnson, I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).