

В. Д. Азатян, М. В. Василян и Г. Т. Есаян

Производные ацетиленовых спиртов, γ-гликолей и многоатомных спиртов

Сообщение I. Синтез сульфозэфиров третичных ацетиленовых γ-гликолей и многоатомных спиртов

За последние годы в литературе появились сообщения с указанием разнообразной биологической активности ряда ацетиленовых соединений: в качестве репеллентов [1], гербицидов [2], дефолиантов [3], акарицидов [4], подавляющих рост спор [5], а также снотворных средств [6].

По-видимому, более активными являются некоторые производные ацетиленовых спиртов и гликолей, в числе которых упоминаются эффективный нематоцид [7] и одновременно стимулятор роста растений [8], бактерицид [9], инсектицид [10], одновременно нематоцид и молезащитный агент, инсектицид [11], протравитель семян и фунгицид [12].

С другой стороны, обращает на себя внимание также большое количество описанных в литературе разнообразных сульфозэфиров и их галоидопроизводных, обладающих ценными свойствами для борьбы против сельскохозяйственных вредителей. Описаны алкансульфозефир насыщенных диолов с эффективным действием при лечении некоторых раковых заболеваний [13], например, диметансульфозефир бутандиола-1,4 („милеран“, „миелосан“), применяющийся при лечении хронической миелоидной лейкемии. Дисульфозефир насыщенных гликолей изучены относительно мало. Совершенно не изучены дисульфозефир ацетиленовых гликолей и многоатомных спиртов и их производные. Это побудило нас предпринять их синтез и исследование.

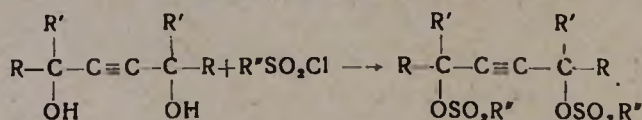
В настоящей работе описывается синтез пяти дисульфозэфиров третичных ацетиленовых γ-гликолей симметричного строения и одного тетрасульфозефира четырехатомного ацетиленового спирта.

Экспериментальная часть

Использованные для синтеза сульфозэфиров ацетиленовые гликоли и четырехатомный спирт были синтезированы в среде бензола из алкилметилкетонов, к которым метод Петрова и сотрудников (конденсация с ацетиленом в отсутствии растворителей [14]) оказался непригодным, и из диацетонового спирта [15].

Известно, что конденсация гликолей с моносulьфозэфирами обычно протекает гладко в присутствии пиридина или едкого натра. В случае симметричных гликолей (этилен- и пропиленгликоли, бутандиол-1,4) реакция протекает легче [16], чем в случае несимметричных диолов (например, бутандиол-1,3)*.

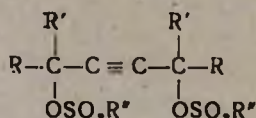
Симметричные гликоли из ацетона, метилэтилкетона, бутиндиол-1,4 и 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9 введены в реакцию, в присутствии пиридина, с бензолсульфохлоридом, а гликоли из метилпропилкетона и метил-третично-бутилкетона с пропансульфохлоридом. Сульфозэфиры, полученные из первых трех гликолей и из тетраола, кристаллические, а полученные из последних двух гликолей — жидкости:



Интересно отметить, что 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 в среде бензола в присутствии пиридина образовал с бензолсульфохлоридом кристаллический дисульфозэфир, а введенный в реакцию с этим же сульфохлоридом в виде гликолята, в среде абсолютного диэтилового эфира, образовал жидкий дисульфозэфир**.

Синтезированные сульфозэфиры, их некоторые константы и данные элементарного анализа приведены в таблице.

Таблица



R	R'	R''	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	C ₆ H ₅	67,9	126—127	—	—	—	—	—	17,75	17,48
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	56,0	119—120	—	—	—	—	—	14,21	15,16
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	55,0	—	89/4	1,2481	1,5221	103,74	104,66	15,00	15,16
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	51,0	127—128	204/4	—	—	—	—	14,6	14,22
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	50,0	—	200/3	1,1210	1,4610	104,05	102,72	15,75	15,60
(CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₂ H ₅	—	—	—	1,1021	1,4814	111,05	111,95	—	—
(CH ₃) ₂ CCH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	50,0	122—123	—	—	—	—	—	14,49	15,7
OSO ₂ R'											

* В случае симметричного 2,2-диметилпропандиола-1,3 реакция протекает труднее, но это рассматривается как следствие пространственных затруднений.

** К этому вопросу мы надеемся вернуться в отдельном сообщении.

В противоположность ацетиленовым γ -гликолям и 1,4-диацетоксибутину, присоединяющим галогены по месту тройной связи, дисульфозэфиры ацетиленового ряда не подвергались хлорированию даже при 95—100° при многочасовом пропускании через них тока хлора и не присоединяли брома, что является результатом влияния электроотрицательных сульфогрупп в молекуле сульфозэфиров.

Синтезированные сульфозэфиры переданы на испытание в Институт земледелия МСХ АрмССР.

Получение дибензилсульфозэфира бутиндиола-1,4. К охлажденному до 0° раствору бутиндиола-1,4 в смеси с четырехкратным количеством бензола и двукратным количеством пиридина при интенсивном перемешивании и поддержании температуры около 0° прилито рассчитанное количество бензолсульфохлорида. После отделения образовавшегося хлоргидрата пиридина фильтрованием из фильтрата выпали кристаллы дибензолсульфозэфира бутиндиола-1,4, которые очищены повторными перекристаллизациями из спирта. Остальные дисульфозэфиры получены этим же методом.

Получение жидкого дибензилсульфозэфира 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5. К эфирному раствору гликоля в круглодонной колбе, снабженной мощным обратным холодильником, при непрерывном перемешивании и нагревании на водяной бане в течение нескольких дней прибавлено рассчитанное количество мелконарезанного металлического натрия. Перемешивание и подогревание содержимого колбы продолжено еще несколько дней до возможно большего образования гликолята. После удаления непрореагировавшего натрия из реакционной массы к последней прибавлен бензолсульфохлорид, смесь прокипячена в течение 1—1/2 часов, промыта подкисленной водой. Эфирный слой, отделенный от водного, просушен над безводным сернокислым натрием и перегнан в вакууме. Получена одна основная фракция.

В ы в о д ы

1. Осуществлен синтез дисульфозэфиров третичных ацетиленовых γ -гликолей взаимодействием последних с бензол- и пропансульфохлоридами в присутствии пиридина. Выходы дисульфозэфиров составили 50—68% теоретического количества. Этим способом синтезированы дибензолсульфозэфиры бутиндиола-1,4; 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 и 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 и дипропансульфозэфиры 4,7-диметилдецин-5-диола-4,7 и 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диола-3,7.

Этим же способом синтезирован тетрабензолсульфозфир 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраола-2,4,7,9 с выходом 50% теоретического количества. Все полученные сульфозэфиры описываются нами впервые.

2. Установлено, что дисульфозфир 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 в зависимости от способа получения получается или в кристаллическом виде, или в жидком состоянии.

Վ. Դ. Ս. գաղափար. Մ. Վ. Վաթիկյան և Զ. Յ. Մսայան

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ, ԴՐԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ԲԱԶՄԱՏՈՄ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հաղորդում I: Ացետիլենային երրորդային Դ-գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների սուլֆոէսթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Վերջին տարիների ընթացքում հրապարակվել են աշխատություններ, որոնցում հաղորդվում է մի շարք ալիֆատիկ և ցիկլոֆոսֆորանների կենսաբանական ակտիվության մասին ընդհանրապես, և որպես զանազան տիպի գլուղատնտեսական վնասատուների դեմ պայքարի գործում միջոցների՝ մասնավորապես:

Նկարագրվում են բազմաթիվ և բաղադրարկ սուլֆոէսթերներ, որոնց ճոխացում վերագրվում են գլուղատնտեսական վնասատուների դեմ պայքարելու համար արժեքավոր հատկություններ:

Քանի որ ալիֆատիկ և ցիկլոֆոսֆորանների սուլֆոէսթերները բոլորովին չեն ուսումնասիրված, մենք նպատակահարմար դեպքերում իրագործել նրանց ստացումն ու ուսումնասիրությունը:

Հոդվածում առաջին անգամ նկարագրված են բուտիլդիոլ-1,4-ի, 2,5-դիմեթիլհեքսին-3-դիոլ-2,5-ի, 3,6-դիմեթիլօկտին-4-դիոլ-3,6-ի դիբենզոլսուլֆոէսթերները և 2,4,7,9-տետրամեթիլդեցին-5-տետրաոլ-2,4,7,9 տետրասուլֆոէսթերներն, 4,7-դիմեթիլդեցին-5-դիոլ-4,7-ի ու 2,2,3,6,7,7-հեքսամեթիլօկտին-4-դիոլ-3,7-ի դիպրոպանսուլֆոէսթերները:

Պարզված է, որ 2,5-դիմեթիլհեքսին-3-դիոլ-2,5-ի դիսուլֆոէսթերները նախած նրա ստացման եղանակին, գոյանում է կամ բյուրեղական ձևով, կամ հեղուկ վիճակում:

Սինթեզված բոլոր սուլֆոէսթերները հանձնված են Հայկական ՍՍՌ Գլուղատնտեսության Մինիստրության Երկրագործության ինստիտուտին փորձարկելու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США 2,653,894 [С. А. 48, 946b (1954)]; C. N. Smith, D. Burnett, J. Econ. Entomol. 42, 439 (1949).
2. Патент ФРГ 1,032,969 [С. А. 54, 216251 (1960)].
3. Л. Королев, В. Войтехова, Л. Стопов, Хлопководство 7, 31 (1959); Брит. патент 785,332 (1957) [С. А. 52, 4922 (1958)].
4. Патент США 2,946,716 [РЖХ 16Л, 496 (1961)].
5. Патент США 2,985,689 (1961) [РЖХ 21Л, 213 (1962)].
6. Патент ГДР 17,442 (1959) [С. А. 55, 2482 (1961)].
7. Сампэй, Эндо Такоминэ, Кепкюсэ немпо 11, 41 (1959) [РЖХ 1, Ж 55 (1961)]; Патент США 2,950,331 [РЖХ 16Л, 497 (1961)]; Патент ФРГ 1,075,374 (1960) [С. А. 55, 9773с (1961)].
8. Патент США 2,918,363 [РЖХ 11Л, 470 (1961)].
9. Патент США 2,955,131 [С. А. 55, 92791 (1961)]; 2,931,754 [С. А. 54, 14563с (1960)].

10. Патент США 2 937,198 [С. А. 54, 19600d (1960)].
11. Патент США 1,901,516 [С. А. 54, 1311b (1960)].
12. Патент США 2,992,160 (1961) [РЖХ 21Л, 214 (1962)].
13. *G. Tlms, A. Haddow*, *Lancet* 1, 207 (1953); *Pharm. J.* 188, 363 (1952); *W. W. Carlsson, Ch. C. Morgan*, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* 85, 211 (1954).
14. А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова, М. В. Лесючевская, ДАН СССР 18, 183 (1949)
15. В. Д. Азатян, М. В. Василян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 493 (1962).
16. *J. Lichtenberger, P. Tritsch*, *Bull. Soc. Chim. France* 1981, 363.