

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

Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение XII. β-Хлорэтиловые эфиры сульфокислот

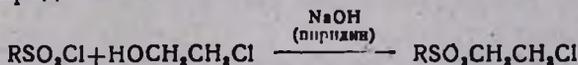
Галоидалкиловые эфиры алкансульфокислот пригодны в качестве растворителей и смягчителей поливиниловых соединений или производных целлюлозы, смачивателей и дезинфицирующих веществ, промежуточных продуктов при производстве детергентов.

В литературе описаны разнообразные сульфозэфиры и их производные, обладающие ценными свойствами для борьбы против сельскохозяйственных вредителей, а β-хлор- и β-фторэтиловые эфиры метансульфокислоты известны в качестве антиканцерогенных (на мышах) средств [1], обладающих также необыкновенными мутагенными свойствами [2].

Интересно отметить, что в ряду эфиров метансульфокислоты биологическую активность проявили эфиры с радикалами C_2H_5 , C_2H_4Cl и C_2H_4F в спиртовой части молекулы. При замене этих радикалов на C_2H_7 , C_4H_9 , C_2H_4Br , C_2H_4J , C_2H_4CN сульфозэфиры биологической активности не проявили [1]. Влияние радикала в сульфокислотной части молекулы на активность почти не выяснено*.

Целью настоящей работы являлся синтез эфиров сульфокислот с β-хлорэтиловым радикалом в спиртовой части и с разными радикалами в сульфокислотной части молекулы, $RSO_2CH_2CH_2Cl$, для выяснения влияния этих радикалов на биологическую активность сульфозэфиров.

Сульфозэфиры синтезированы взаимодействием сульфохлоридов с эквимолекулярным количеством этиленхлоргидрина двумя обычными способами: в присутствии раствора едкого натра или эквивалентного количества пиридина:



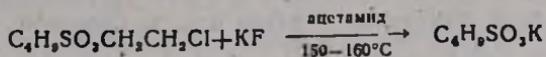
$R = C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $iso-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $iso-C_4H_9$, $iso-C_5H_{11}$, C_6H_{11} , C_6H_5

Эфиры α-метилэтан-, изобутан-, изопентан- и циклогексансульфокислот получены нами впервые, остальные описаны в литературе.

Были сделаны попытки заменить атом хлора в полученных эфирах на атом фтора с помощью фтористого калия, трехфтористой сурьмы и фтористой ртути. При опытах с бутан- и изопентансульфозэфирами с применением фтористого калия при 150–160° в присутствии

* β-Хлорэтиловый эфир γ-хлоркротилсульфокислоты показал некоторую активность против паутинного клещика (*Tetranychus urticae* Koch) [3].

ацетамида не произошла, как и в случае β -хлорэтилового эфира бензолсульфокислоты [4], замена атома хлора на атом фтора, а имело место омыление сульфозэфиров с образованием калиевых солей соответствующих сульфокислот:



Не удалось заменить атом хлора на атом фтора и при применении трехфтористой сурьмы и фтористой ртути без добавки и с добавкой металлического йода: исходный хлорэтиловый эфир сульфокислоты получался обратно, не подвергшись изменению.

Экспериментальная часть

Сульфохлориды получены нами хлорированием соответствующих роданидов [7].

Сульфозэфиры синтезированы из сульфохлоридов и этиленхлоргидрина в присутствии едкого натра или в среде пиридина.

А. К охлажденной до 0° смеси эквимолекулярных количеств сульфохлорида и этиленхлоргидрина при энергичном перемешивании по каплям прибавлен 25%-ный раствор едкого натра до сохраняющейся щелочной реакции. Затем к реакционной смеси прибавлены бензол и вода, бензольный слой промыт водой, высушен над безводным хлористым кальцием. После отгонки бензола на водяной бане в слабом вакууме оставшееся масло перегнано в вакууме.

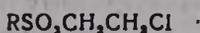
Б. К охлажденному до 0° пиридиновому раствору свежеперегнанного этиленхлоргидрина (1:1) при перемешивании прибавлено эквимолекулярное количество сульфохлорида. Спустя некоторое время на дне колбы выпали кристаллы хлористоводородной соли пиридина. Сульфозэфир экстрагирован из реакционной смеси абсолютным эфиром, экстракт высушен над безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира на водяной бане продукт перегнан в вакууме.

Все полученные сульфозэфиры—бесцветные жидкости без запаха или со слабым запахом.

Некоторые физико-химические свойства и данные элементарного анализа приведены в таблице.

Действие фтористого калия на β -хлорэтиловый эфир бутансульфокислоты. Смесь сульфозэфира, тщательно высушенного фтористого калия и ацетамида в молярном соотношении 1:2:1, соответственно, нагрета до $150-160^\circ$ на масляной бане в течение трех часов. Содержимое колбы промыто эфиром, эфир отогнан. Остатка почти не оказалось. Для удаления ацетамида из твердой смеси (калиевая соль бутансульфокислоты + ацетамид) последняя промыта хлороформом. При смешении водного раствора оставшейся после промывки хлороформом калиевой соли бутансульфокислоты со спиртовым раствором хлористоводородной соли S-бензилтиомочевины выпали белоснежные

продолговатые кристаллы продукта присоединения с т. пл. 116—117°. По литературным данным, т. пл. 118° [5].



Таблица

	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		· % Cl		% S	
				вычис- лено	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	найдепо
C_3H_5^*	122/7	1,3198	1,4540	35,294	35,5966	—	—	—	—
и- $\text{C}_3\text{H}_7^{**}$	130—131/6	1,2658	1,4550	39,857	39,972	—	—	—	—
изо- C_3H_7	112/4	1,2635	1,4530	39,857	39,852	19,03	19,46	17,16	16,40
и- $\text{C}_4\text{H}_9^{***}$	124—125/3	1,2171	1,4552	44,475	44,613	—	—	—	—
изо- C_4H_9	110—111/3	1,2275	1,4540	44,475	44,216	17,70	18,06	15,96	16,44
изо- C_5H_{11}	120—121/3	1,1923	1,4560	49,093	48,897	16,55	16,83	14,92	15,29
$\text{C}_6\text{H}_{13}^{****}$	162—163/5	1,3468	1,5260	50,110	50,225	—	—	—	—
C_8H_{17}									

* Лит. данные: т. кип. 128—130°/13 мм; n_D^{18} 1,4559 [1].

** Лит. данные: т. кип. 146°/16 мм; n_D^{19} 1,4565 [1].

*** Лит. данные: т. кип. 135°/5 мм; n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 1,2212 [5].

**** Лит. данные значительно расходятся: т. кип. от 139°/2 мм до 192°/15 мм 5, 6].

По данным предварительных испытаний в Институте земледелия, последние пять эфиров проявили акарицидную активность.

Выводы

1. Синтезировано восемь эфиров сульфокислот с β-хлорэтиловым радикалом в спиртовой части и с разными радикалами в сульфокислотной части молекулы. Впервые описаны β-хлорэтиловые эфиры α-метилэтан-, изобутан-, изопентан- и циклогексансульфокислот.

2. β-Хлорэтиловые эфиры алкансульфокислот под действием фтористого калия омыляются; под действием трехфтористой сурьмы и фтористой ртути с добавлением к ним металлического йода не обменивают атом хлора на атом фтора.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 V 1963

Վ. Դ. Ազատյան, Հ. Ց. Մուսայան և Ա. Ս. Սահփանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐ ԱՌԻԼՖՈՒԷՍՔԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XII: Սուլֆոարուների β-քլորէթիլային էսթերներ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Արվանսուլֆոթթուների հալոգենալկիլային էսթերներից շատերը, ըստ գրական տվյալների, գործնական կիրառութիւն տեսակետից մի շարք արժե-

քավոր հատկություններ ունեն՝ պիրտանի են որպես որոշ նյութերի լուծիչներ, արտահանիչներ, միջանկյալ նյութեր և այլն:

Նկարագրված են նաև այնպիսի սուլֆոէսթերներ և նրանց ածանցյալները, որոնք արժեքավոր են գլուղատնտեսական վնասատուների դեմ պայքարի համար, իսկ մեթանսուլֆոթթվի β -քլոր- և β -ֆտորէթիլային էսթերները հալտնի են որպես հակաքաղցկեղային պրեպարատներ (մկների վրա):

Հետաքրքրական է, որ մեթանսուլֆոթթվի էսթերների շարքում կենսաբանական ակտիվություն են ցուցաբերել մոլեկուլի սպիրտային մասում C_2H_5 , C_2H_4Cl և C_2H_4F ռադիկալներով էսթերները: Այդ ռադիկալները C_2H_7 , C_4H_9 , C_2H_4Br , C_2H_4J , C_2H_4CN ռադիկալներով փոխարինելու դեպքում սուլֆոէսթերները ակտիվություն չեն ցուցաբերել:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել սինթեզել մոլեկուլի սպիրտային մասում β -քլորէթիլային ռադիկալով, իսկ սուլֆոթթվային մասում տարբեր ռադիկալներով սուլֆոէսթերներ՝ էսթերների կենսաբանական ակտիվության վրա այդ ռադիկալների ազդեցությունը պարզելու համար:

Սինթեզել ենք այդպիսի ութ սուլֆոէսթերներ, որոնցից չորսը նկարագրվում են առաջին անգամ:

Փորձել ենք էսթերների մեջ քլորի ատոմը փոխարինել ֆտորով KF -ի, SbF_3 -ի և HgF -ի օգնությամբ: KF (+ ացետամիդ, $150-160^\circ$) գործադրելիս էսթերները ճեղքվել են, գոյացնելով համապատասխան սուլֆոթթուների կալիումական աղեր, իսկ SbF_3 և HgF (+ J) գործադրելիս փոփոխության չեն ենթարկվել: Սինթեզված էսթերները հանձնված են Երկրագործության ինստիտուտին՝ փորձարկելու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. J. Ross, W. Dawis, J. Chem. Soc. 1957, 2420; Nature 177, 995 (1956).
2. O. G. Fahmy, M. J. Fahmy, Nature 177, 996 (1956).
3. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, А. К. Устян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 277 (1957).
4. А. И. Титов, Г. Н. Веремева, В. В. Смирнова, О. Д. Шапилов, ДАН СССР 193, 358 (1958).
5. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 119 (1958).
6. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев, ДАН СССР 98, 795 (1954); Z. Foldi, Ber. 53E, 1836 (1920); R. M. Herbst, Ph. Johnson, J. Org. Chem. 17, 693 (1952); L. Bert, C. r. 213, 1015 (1941); F. L. M. Pattison, J. E. Millington, Canad. J. Chem. 34, 757 (1956).
7. T. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).