ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XVII, № 1, 1964 Химические науки

С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян, П. О. Магакян, А. О. Ншанян

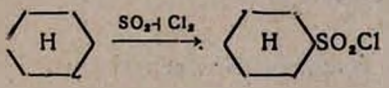
Эфиры сульфокислот

XIII. Синтез некоторых производных циклогексансульфокислоты

Одним из доступных исходных продуктов для синтеза производных циклогексансульфокислоты является циклогексансульфохлорид, который может быть получен сульфохлорированием циклогексана. В литературе описаны лишь немногочисленные производные этой сульфокислоты. *п*-Хлорфениловый эфир ранее был получен в нашей лаборатории хлорированием фенилового эфира [1]. Некоторые N-замещенные амиды циклогексансульфокислоты предложены в качестве пластификаторов, антиоксидантов и инсектицидов [2].

Цель настоящей работы—разработка удобного способа получения циклогексансульфохлорида и синтез эфиров, амидов, гидразида и производных последнего. Эти соединения могут представить интерес как пестициды.

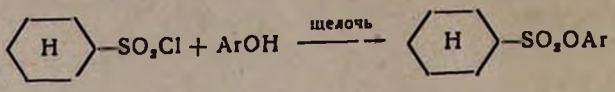
Как известно, при сульфохлорировании парафиновых углеводородов, даже в условиях, благоприятных для образования моносульфохлоридов, получаются трудноразделимые смеси последних с полисульфохлоридами, галоид- и сульфогалоидпроизводными. Циклогексан, как и другие простые циклопарафины, тем и интересен, что при сульфохлорировании из него можно получить лишь один моносульфохлорид, который легко отделяется от остальных продуктов реакции:



Сульфохлорирование циклогексана в циклогексансульфохлорид осуществлено как с помощью смеси сернистого ангидрида и хлора при освещении [3], так и действием хлористого сульфурила в присутствии катализатора [4]. Имеются и другие сведения о сульфохлорировании циклогексана, однако в них отсутствуют подробные экспериментальные данные [5].

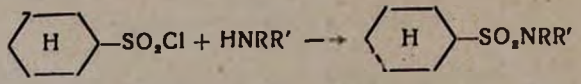
Мы сульфохлорировали циклогексан непрерывным методом, разработанным для парафиновых углеводородов [6], и получили чистый циклогексансульфохлорид с удовлетворительным выходом.

Ранее нами было показано, что гексансульфохлорид с трудом реагирует с *о*- и *п*-нитрофенолами [7]. Так же ведет себя циклогексансульфохлорид. С лучшими выходами образуются хлор- и нитрохлорфениловые эфиры:



Ar = 2-$NO_2C_6H_4$, 4-$NO_2C_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 2-Cl-5-$NO_2C_6H_3$, 2-ClC_6H_4

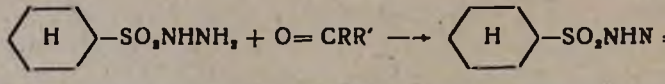
Синтез амидов осуществлен взаимодействием сульфохлорида с соответствующими аминами:



R = R′ = H, CH_3, C_2H_5

R = H; R′ = C_6H_5, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-$CH_3OC_6H_4$

Аналогично реакции бензолсульфохлорида с гидразином [8] при взаимодействии циклогексансульфохлорида с гидразином можно ожидать образования гидразида циклогексансульфокислоты и 1,2-ди-(циклогексилсульфо)-гидразина. При проведении реакции в эфирном растворе с эквимолекулярным соотношением реагентов удалось получить гидразид циклогексилсульфокислоты в виде хлоргидрата. Взаимодействие его с ароматическими альдегидами и циклогексаноном проходит нормально с образованием кристаллических гидразонов. Алифатические альдегиды и кетоны образуют маслообразные продукты, разлагающиеся при перегонке:



R = H; R′ = CH_3, C_3H_7, C_6H_5, 2-HOC_6H_4, 3-CH_3O-4-HOC_6H_3, 4-$[(CH_3)_2N]C_6H_4$

R = R′ = CH_3; RR′ = цикло-C_6H_{10}

Синтезированные соединения переданы на испытание в отдел защиты растений АрмНИИЗ.

Экспериментальная часть

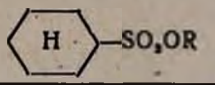
*Сульфохлорирование циклогексана** велось в аппарате, примененном для сульфохлорирования жидких углеводородов нефти [6]. Очищенный от ароматических примесей циклогексан подавали со скоростью 6 *мл*/мин. в нижнюю часть реактора (из стекла Пирекс) емкостью в 120 *мл*. На расстоянии 30—40 *см* установили источник ультрафиолетового света (ртутно-кварцевую лампу ПРК-4). Вначале пропускали сернистый ангидрид, затем хлор в соотношении $SO_2 : Cl_2$ 1,1 : 1 со скоростью 1,507 и 1,519 *г*/мин. (что соответствует 30%-ной конверсии циклогексана). Сульфохлорирование начиналось при 30—35° (исчезала желтая окраска хлора). В дальнейшем внешним охлаждением водой температура поддерживалась в пределах 25°. По мере поступления свежих порций циклогексана из верхнего отвода

* В работах по сульфохлорированию принимал участие Р. Г. Бабаян.

реактора переливалась в приемник просульфохлорированная реакционная смесь. Из нее выпало в осадок немного циклогександисульфохлорида*. Его отфильтровали, от фильтрата отогнали при уменьшенном давлении непрореагировавший циклогексан. Остаток перегнали в вакууме. Основную фракцию—чистый циклогексансульфохлорид собрали при 109°/5 *мм*. По литературным данным, т. кип. 122—123°/13 *мм*, n_D^{25} 1,4960 [9]. Выход 46—48% (считая на прореагировавший циклогексан), n_D^{20} 1,4940; d_{20}^4 1,2842.

Эфиры циклогексансульфокислоты. Из 0,1 моля соответствующего фенола и 40 *мл* 10%-ного водного раствора едкого натра готовили фенолят. К нему при постоянном перемешивании по каплям прибавляли 18,25 *г* (0,1 моля) циклогексансульфохлорида. Перемешивание реакционной смеси продолжали 10 часов (при комнатной температуре для хлор- и нитрохлорфенолов и при 60—70° для нитрофенолов). Продукт реакции экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали 5%-ным водным раствором едкого натра и сушили над хлористым кальцием. В случае получения жидкого сульфоэфира последний перегоняли в вакууме. Кристаллические сульфоэфиры перекристаллизовывались (4-нитрофениловый эфир из петролейного эфира, 2-хлор-5-нитрофениловый эфир из этанола). Выходы и характеристика полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/*мм*	Анализ в % S найдено	Анализ в % S вычислено	Анализ в % N найдено	Анализ в % N вычислено
2-$NO_2C_6H_4$	28,4	—	214—216/3	11,35	11,23	5,35	4,96
4-$NO_2C_6H_4$	25,2	93	—	11,00	11,23	—	—
2-ClC_6H_4	47,4	—	172—174/6	11,61	11,65	—	—
4-ClC_6H_4	65,9	—	200–202/6*	—	—	—	—
2-Cl-5-$NO_2C_6H_3$	35,0	82	—	10,50	10,02	4,36	4,37

* По литературным данным, т. кип. 199—201°/6 *мм* [1].

Амиды циклогексансульфокислоты. Для получения незамещенного амида смесь 18,25 *г* циклогексансульфохлорида и 200 *мл* водного аммиака (28%) нагревали на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 3 часов. На следующий день отфильтровали амид и перекристаллизовали его из воды. N,N-Диметиламид получили действием избытка газообразного диметиламина на эфирный раствор

* При проведении реакции при температуре выше 30° образуется значительное количество дисульфохлорида (в основном—1,4).

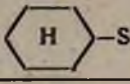
циклогексансульфохлорида. Реакционную смесь отфильтровали от образовавшегося осадка (соль амина). После удаления эфира остаток—диметиламид перекристаллизовали из петролейного эфира.

N, N-Диэтиламид получили кипячением в течение 10 часов раствора 18,25 *г* (0,1 моля) циклогексансульфохлорида и 29,2 *г* (0,4 моля) диэтиламина в 100 *мл* эфира. После охлаждения реакционную смесь обработали 10%-ным раствором бикарбоната натрия. Эфирный экстракт высушили сернокислым магнием. Остаток после отгонки эфира перегнали в вакууме.

Анилиды получали непродолжительным нагреванием смеси 0,1 моля циклогексилсульфохлорида и 0,4 моля соответствующего ароматического амина в среде абсолютного бензола. Реакционную смесь отфильтровывали от осадка соли амина. Остаток после отгонки бензола обрабатывали водной щелочью; анилиды осаждали разбавленной серной кислотой.

Характеристика полученных амидов приведена в таблице 2.

Таблица 2



R	R′	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/*мм*	Анализ в % N найдено	Анализ в % N вычислено	Анализ в % S найдено	Анализ в % S вычислено
H	H	61,1	96*	—	8,53	8,58	—	—
CH_3	CH_3	65,5	60**	—	7,34	7,33	16,49	16,75
C_2H_5	C_2H_5	66,2	—	136/2	6,22	6,39	14,41	14,61
H	C_6H_5	74,5	83	—	6,03	5,85	—	—
H	4-BrC_6H_4	53,6	118	—	4,30	4,41	—	—
H	4-ClC_6H_4	48,1	113	—	5,23	5,12	—	—
H	4-$CH_3OC_6H_4$	52,0	92	—	5,71	5,20	—	—

* По литературным данным, т. пл. 93—94° [10].
** По данным патента, т. пл. 58° [2].

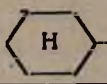
Гидразид циклогексансульфокислоты. В круглодонную колбу поместили 18,25 *г* (0,1 моля) циклогексансульфохлорида и 100 *мл* абсолютного эфира. При перемешивании прикапали 6 *г* гидразингидрата (0,1 моля, 80%). Реакционную смесь нагревали до кипения в течение 6 часов. На следующий день отфильтровали белые кристаллы хлоргидрата гидразида. Выход 12 *г* (51,3%), т. пл. 60° (из эфира).

$C_6H_{15}O_2SN_2Cl$. Найдено %: S 15,31; N 13,53
Вычислено %: S 14,92; N 13,05.

Конденсация гидразида циклогексансульфокислоты с альдегидами и кетонами. Гидразоны получали кипячением эквимолекуляр-

ных количеств хлоргидрата гидразида с соответствующими альдегидами и кетонами (*п*-диметиламинобензальдегид взят с 100%-ным избытком). В случае ацетальдегида, пропионового и масляного альдегидов и ацетона были получены маслообразные продукты, разлагающиеся при перегонке. Выходы сырых гидразонов составляют 67,3; 63,3; 46.5; 35,6%, соответственно. В остальных случаях получены кристаллические гидразоны, которые перекристаллизовывались из этилового спирта. Выходы и константы этих соединений приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	R′	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ N в %	
				найдено	вычислено
H	C_6H_5	88,1	77	10,90	10,53
H	2-HOC_6H_4	33,5	215	9,46	9,93
H	3,4-$(CH_3O)(HO)C_6H_3$	30,3	132—135	9,27	8,97
H	4-$[(CH_3)_2N]C_6H_4$	24,5	125	14,13	13,59
	цикло-C_6H_{10}	49,5	271	11,39	10,85

Выводы

1. Фотохимическим сульфохлорированием циклогексана непрерывным методом получен циклогексансульфохлорид с 46—48%-ным выходом.

2. Взаимодействием циклогексансульфохлорида с фенолами, аммиаком, аминами и гидразином получены эфиры, амиды и гидразид циклогексансульфокислоты.

3. Взаимодействием гидразида циклогексансульфокислоты с альдегидами и кетонами синтезирован ряд сульфогидразонов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 VI 1963.

Ս. Գ. Ազբալյան, Հ. Ց. Մատյան, Գ. Օ. Մազմանյան և Ա. Հ. Նազարյան

ՍՈՒԼՖՈՔԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԸ

XIII: Ցիկլոհեքսանսուլֆոքլորիդի մի քանի ածանցյալների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ցիկլոհեքսանսուլֆոքլորիդի ածանցյալների սինթեզի համար ելանյութ է հանդիսանում ալդ. թթվի քլորանհիդրիդը, որը կարելի է ստանալ ցիկլոհեքսանի սուլֆոքլորումով։

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել մշակել ցիկլոհեքսանսուլֆոքլորիդի ստացման հարմար եղանակ և նրանից ստանալ էսթերներ, ամիդներ, հիդրազիդ և վերջինիս ածանցյալները։ Այդ միացությունները կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես բույսերի պաշտպանության միջոցներ։

Ցիկլոհեքսանի սուլֆոքլորումը կատարել ենք անընդհատ եղանակով։ Ելքը կազմում է 46—48%։ Ցիկլոհեքսանսուլֆոքլորիդը փոխազդելով օ- և պ-նիտրոֆենոլի, օ- և պ-քլորֆենոլի, 2-քլոր-5-նիտրոֆենոլի, ամոնիակի, դիմեթիլամինի, դիէթիլամինի, անիլինի, պ-քլոր- ու պ-բրոմանիլինի հետ, ստացել ենք համապատասխան սուլֆոէսթերներ և սուլֆոամիդներ։ Ֆենոլների հետ կոնդենսացիան կատարվել է կծու նատրիումի ջրային լուծույթի միջավայրում, իսկ ամիդների հետ՝ եթերի կամ բենզոլի միջավայրում։

Ցիկլոհեքսանսուլֆոթթվի հիդրազիդը ստացվել է ցիկլոհեքսիլսուլֆոքլորիդը հիդրազին հիդրատի հետ եթերի միջավայրում փոխազդելով։ Նա հեշտությամբ կոնդենսվում է ալդեհիդների և կետոնների հետ, առաջացնելով համապատասխան հիդրազոններ։

Սինթեզված միացությունները հանձնված են փորձարկման Երկրագործական ինստիտուտի բույսերի պաշտպանության բաժնին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян,* Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 57 (1961).
2. Патенты США 2174506 и 2174509 [С. **1940**, 1, 1748].
3. *I. H. Helberger,* Chemie **55**, 172 (1942).
4. *M. S. Kharasch, A. T. Read,* J. Am. Chem. Soc. **61**, 3089 (1939).
5. Патент США 2174507 [С. **1940**, 1, 315].
6. *А. И. Гершенович, Е. С. Балакирев, В. В. Остроумова,* Хим. пром. **10**, 701, (1962).
7. *Г. Т. Есаян, М. А. Григорян,* Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 433 (1960).
8. *K. Freudenberg, L. Markert,* Ber. **60**, 2447 (1927).
9. *J. M. Sprague, T. B. Johnson,* J. Am. Chem. Soc. **59**, 1837 (1939).
10. *J. Kolker, A. Lapworth,* J. Chem. Soc. **127**, 307 (1925).