

УДК 547.425.5+547.587.5+547.831.7

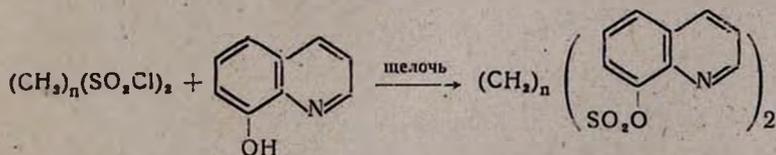
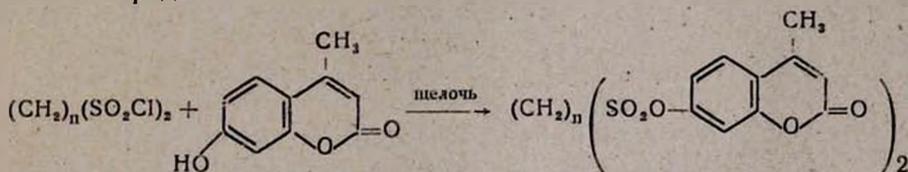
Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян и Э. Л. Асоян

## Превращения дисульфохлоридов

### II. Синтез 4-метил-7-кумариловых и 8-хинолиловых эфиров некоторых дисульфокислот

Ранее нами описан ряд галоид- и нитрофениловых эфиров и амидов алкандисульфокислот, которые могут представить интерес как средства защиты растений [1]. Известно, что в ряду производных хинолина и оксикумарина также имеются соединения высокой биологической активности. Нами ранее был получен ряд 4-метил-7-кумариловых и 8-хинолиловых эфиров сульфокислот [2, 3], проявивших некоторую акарицидную активность.

В данном сообщении описан синтез ди-4-метил-7-кумариловых и ди-8-хинолиловых эфиров\*  $\alpha, \omega$ -алкандисульфокислот, получаемых взаимодействием дисульфохлоридов с соответствующими фенолами в щелочной среде:



Дисульфозэфиры 4-метил-7-оксикумарина получены с удовлетворительными выходами в среде водного раствора едкого натра при нагревании (90—95°). В присутствии поташа в условиях синтеза 4-метил-7-кумариловых эфиров моносульфокислот [2] дисульфозэфиры получены с низкими выходами. На примере бутандисульфокислоты показано, что в присутствии пиридина выход дисульфозэфира ниже, чем в случае применения водного едкого натра. В отличие от 4-метил-7-оксикумарина, 8-оксихинолин практически не реагирует с дисульфохлоридами в пиридине. 8-Хинолиловые дисульфозэфиры получают с удов-

\* Синтезированные сульфозэфиры испытываются в отделе защиты растений АрмНИИЗ как инсектициды—акарициды; об их активности будет сообщено отдельно.

летворительными выходами в присутствии водного едкого натра при комнатной температуре.

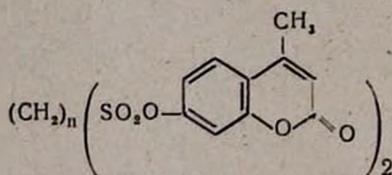
На примере пропан- и гександисульфохлоридов показано, что с избытком (100%) 8-оксихинолина в среде бензола 8-хинолиловые дисульфозфиры образуются также с удовлетворительными выходами; в этом случае избыток 8-оксихинолина заменяет основание.

### Экспериментальная часть

#### Взаимодействие дисульфохлоридов с 4-метил-7-оксикумарином.

а) В присутствии водного раствора едкого натра. К 10%-ному водному раствору едкого натра прибавлялось 0,01 моля 4-метил-7-оксикумарина и 0,005 моля дисульфохлорида. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 4–6 часов. После охлаждения кристаллический дисульфозфир отделялся фильтрованием, промывался 5%-ным раствором едкого натра, водой, затем эфиром или бензолом и сушился на воздухе. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1



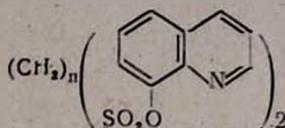
n	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярные формулы	S в %	
				найдено	вычислено
3	40,3	213	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	13,02	12,30
4	68,5	218	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	12,32	11,98
6	77,9	210	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	11,39	11,38
6 (1,4-цикло)	64,3	240	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	11,78	11,43

б) В присутствии пиридина. К охлажденной льдом смеси 1,74 г 4-метил-7-оксикумарина (0,01 моля) и 1,27 г бутандисульфохлорида (0,005 моля) прибавлено постепенно 10 мл сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 7 дней, после чего разбавлялась водой. Осадок дисульфозфира обрабатывался как в предыдущем случае. Выход 1,2 г (45,6%), т. пл. 135–136°.

Взаимодействие дисульфохлоридов с 8-оксикумарином. а) В присутствии водного раствора едкого натра. К 5%-ному водному раствору едкого натра прибавлялось 0,01 моля 8-оксихинолина и 0,005 моля дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов. Дисульфозфир выделялся

в виде кристаллов, которые обрабатывались 5%-ым раствором едкого натра, промывались водой и перекристаллизовывались из бензола.

Таблица 2



п	Выход в %		Т. пл. в °С	Молекулярные формулы	S в %		N в %	
	водный раствор едкого натра	избыток изохино- лина в бензоле			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
3	34,5	48,0	136	$C_{21}H_{18}N_2O_6S_2$	13,53	13,97	5,93	6,11
4	55,7	—	154	$C_{22}H_{20}N_2O_6S_2$	14,30	13,56	6,47	5,93
6	72,2	84,6	124	$C_{24}H_{24}N_2O_6S_2$	12,40	12,80	5,80	5,60
6 (1,4-цикло)	70,2	—	164	$C_{24}H_{22}N_2O_6S_2$	13,30	12,85	5,20	5,02

б) В бензоле с избытком 8-оксихинолина. Смесь 0,005 моля дисульфохлорида, 0,02 моля 8-оксихинолина и 5 мл бензола нагревалась на кипящей водяной бане 5—6 часов, после чего отфильтровывалась. Из фильтрата отгонялся растворитель. Осадок сырого эфира обрабатывался как указано выше. Данные приведены в таблице 2.

### В ы в о ы

Взаимодействием 4-метил-7-оксикумарина и 8-оксихинолина с 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридами в присутствии оснований получены соответственно 4-метил-7-кумарилловые и 8-хинолиловые дисульфозэфиры как возможные инсектициды—акарициды.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 15 V 1964

Հ. Ց. Նսայան, Է. Ե. Հովհաննիսյան և Է. Լ. Սսայան

### ԴԻՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

II. Մի բանի դիսուլֆորրուցների 4-մեթիլ-7-կումարիլային և 8-խինոլիլային էսթերների սինթեզ

Ա. մ փ ն փ ու մ.

Հայտնի է, որ կումարինի և խինոլինի ածանցյալների շարքում կան բիոլոգիապես բարձր ակտիվություն ունեցող միացություններ: Ներկա աշխատանքում նկարագրված է 4-մեթիլ-8-կումարիլային և 7-խինոլիլային էսթերների սինթեզը: Այդ միացություններն ստացվել են հիմնային միջավայրում

գիտութեան քննարկները հետ (1,3-պրոպան-, 1,4-բուտան-, 1,6-հեքսան-, 1,4-ցիկլոհեքսան) 4-մեթիլ-7-օքսիկումարինի և 8-օքսիխինոլինի փոխազդեցութեամբ:

Սինթեզված միացութիւնները բլուրեղական նյութեր են. նրանք փորձարկվում են բուլբուլի պաշտպանութեան գիտահետազոտական ինստիտուտում, որպէս ինսեկտիցիդներ — ախարիցիդներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Կ. Եսայն, Յ. Ե. Օգանեսյան, Յ. Լ. Ասոյան, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 339 (1964).
2. Գ. Կ. Եսայն, Ա. Գ. Վարձայան, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 353 (1957).
3. Գ. Կ. Եսայն, Յ. Ե. Օգանեսյան, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 297 (1959).