ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVIII, № 5, 1965 Химические науки

УДК 547.364+547.426.24

В. Д. Азатян, М. В. Василян и Л. Н. Айрапетян

Синтез сульфоэфиров диметилвинилэтинилкарбинола

Разнообразные винилэтинилкарбинолы, ставшие весьма доступными благодаря успешному применению метода Фаворского конденсации ацетиленовых углеводородов с кетонами [1], на протяжении последних трех десятилетий являются предметом весьма интенсивных исследований. В числе большого количества описанных в литературе исследований винилэтинилкарбинолов имеется сравнительно мало работ, посвященных их эфирам, особенно — сложным.

Ранее нами были синтезированы сульфоэфиры симметричных третичных ацетиленовых γ-гликолей с целью проверки их акарицидных свойств [2]. Было интересно синтезировать с той же целью сульфоэфиры винилэтинилкарбинолов; можно было ожидать, что наличие в молекуле сульфоэфиров сопряженных двойной и тройной связей усилит биологическую активность этих соединений.

В настоящем сообщении описываются синтез и некоторые физико-химические константы семи сульфоэфиров диметилвинилэтинилкарбинола.

Общий метод получения сульфоэфиров — действие сульфохлоридов на спирты (фенолы) в присутствии пиридина (или едкого натра) —в данном случае оказался неприменимым вследствие образования в результате реакции не ожидаемых сульфоэфиров, а пиридиниевой соли сульфокислоты; исходный же карбинол получался обратно.

Поскольку такой результат был получен в случае бензол- и бутансульфоэфиров, мы сочли излишним дальнейшие попытки синтезировать сульфоэфиры карбинола этим способом. Мы получили их действием сульфохлоридов на натриевое производное карбинола в растворе бензола:

$$(CH_3)_2C(ONa)-C\equiv C-CH=CH_2 + RSO_2Cl \longrightarrow (CH_3)_2C(OSO_2R)-C\equiv C-CH=CH_2$$

Этим способом синтезированы семь сульфоэфиров диметилвинилэтинилкарбинола. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа сульфоэфиров приведены в таблице.

Таблица

$$(CH_3)_2C(OSO_2R)-C\equiv C-CH=CH_2$$

R	Т. кип. в °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	Выход в %	% S	
						найдено	вычислено
C_2H_5	56/6	1,4617	1,1207	$C_9H_{14}O_3S$	43,2	15,70	15,84
н-C_3H_7	65/6	1,4530	1,1421	$C_{10}H_{16}O_3S$	48,2	14,40	14,80
изо-C_3H_7	60/6	1,4628	1,1106	$C_{10}H_{16}O_3S$	56,2	15,00	14,80
н-C_4H_9	72/6	1,4598	1,0860	$C_{11}H_{18}O_3S$	46,0	13,90	13,91
изо-C_4H_9	70/6	1,4574	1,1070	$C_{11}H_{18}O_3S$	55,1	13,90	13,91
изо-C_5H_{11}	82/4	1,4692	1,0622	$C_{12}H_{20}O_3S$	46,7	13,59	13,11
C_6H_5	105/3	1,5498	1,2121	$C_{13}H_{14}O_3S$	40,4	12,63	12,8

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Все алифатические сульфохлориды готовились хлорированием соответствующих роданидов в водной суспензии при $15° \pm 5°$ [3]. Диметилвинилэтинилметилат натрия готовился из свежеперегнанного карбинола в среде абсолютного бензола постепенным прибавлением небольшими порциями рассчитанного количества мелконарезанного натрия.

В ходе взаимодействия сульфохлорида с натриевым производным карбинола бесцветный раствор последнего постепенно окрашивался сначала в желтоватый, затем в золотисто-желтый, под конец — в бурый цвет. Реакция экзотермическая.

Получение сульфоэфиров диметилвинилэтинилкарбинола. К бензольному раствору диметилвинилэтинилметилата натрия при охлаждении раствора проточной водой и перемешивании, в течение 1 часа прибавлялось рассчитанное количество свежеперегнанного сульфохлорида. По завершении прибавления смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 2 часов, затем обрабатывалась водой, слабо подкисленной соляной кислотой; водный слой отделялся от органической фазы. Последняя сушилась над безводным сернокислым магнием. После удаления бензола отгонкой на водяной бане остаток перегонялся в вакууме и собирался сульфоэфир.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Е. Фаворский*, ЖРХО, 37, 643 (1905).
2. *В. Д. Азатян, М. В. Василян, Г. Т. Есаян*, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 257 (1963).
3. *T. B. Johnson, J. B. Douglass*. J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).