

Эфиры сульфокислот

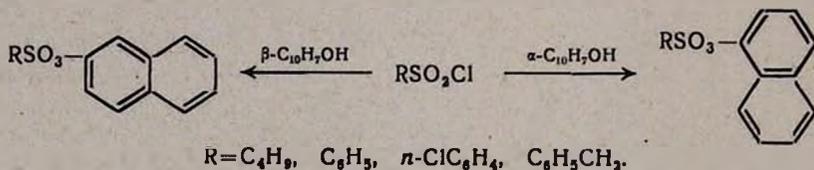
XIV. Синтез и акарицидные свойства некоторых хлорнафтиловых сульфозэфиров

Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Хачатрян, А. А. Бабаян и А. К. Устьян

Показано, что хлорирование α - и β -нафтиловых сульфозэфиров протекает более глубоко, чем хлорирование соответствующих фениловых сульфозэфиров и приводит к образованию трудноразделяемой смеси хлоридов. Хлорнафтиловые сульфозэфиры получены взаимодействием хлорнафтолов с сульфохлоридами в присутствии водной щелочи. Некоторые из синтезированных 2-хлор-1-нафтиловых сульфозэфиров, в отличие от соответствующих 1-хлор-2-нафтиловых, обладают высокой акарицидной активностью, но по продолжительности действия уступают эталону—эфирсульфонату.

Галоиднафтиловые сульфозэфиры, являясь аналогами известного акарицида—эфирсульфоната (*n*-хлорфениловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты), могут представить интерес в деле защиты растений. Несмотря на это, в литературе описаны лишь некоторые представители этого ряда [1].

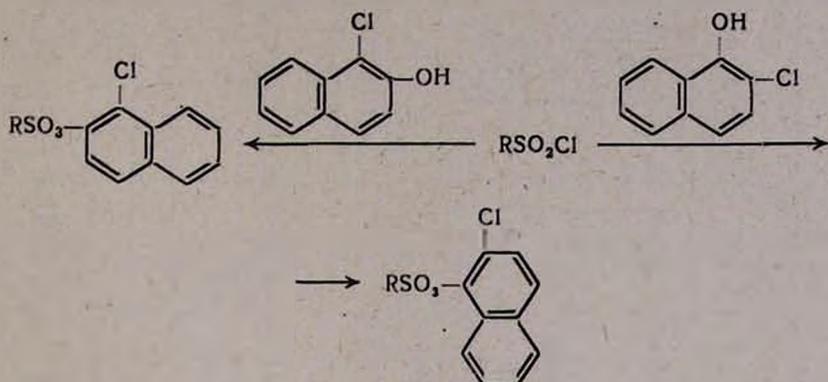
Синтез хлорнафтиловых сульфозэфиров предполагалось осуществить аналогично *n*-хлорфениловым сульфозэфирам [2]—хлорированием соответствующих нафтиловых сульфозэфиров в присутствии каталитических количеств йода. С этой целью были получены α - и β -нафтиловые эфиры ряда сульфокислот:



Нафтиловые эфиры *n*-хлорбензолсульфокислоты ранее были описаны нами [3]; остальные получены аналогичным путем в присутствии водного раствора едкого натра.

Хлорирование нафтиловых сульфозэфиров, как в условиях хлорирования фениловых эфиров [2], так и в более мягких условиях, не привело к положительным результатам: получены смеси хлоридов, из которых не могли быть выделены и охарактеризованы индивидуальные соединения. Судя по содержанию хлора в продуктах реакции, нафтиловые сульфозэфиры в аналогичных условиях хлорируются глубже, чем соответствующие фениловые эфиры.

Хлорнафтиловые эфиры были получены взаимодействием сульфохлоридов с 2-хлор-1-нафтолом и 1-хлор-2-нафтолом соответственно, в присутствии водного раствора едкого натра:



$R = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, 3\text{-NO}_2\text{-4-(CH}_3\text{O)C}_6\text{H}_3\text{CH}_2.$

Из синтезированных сульфозэфиров были испытаны как акарициды (на примере паутинного клещика, *Tetranychus urticae* Koch) 2-хлор-1-нафтиловые и 1-хлор-2-нафтиловые эфиры бутан-, бензол-, 4-хлорбензол- и бензилсульфокислот. Данные испытаний (см. экспериментальную часть) показывают, что 1-хлор-2-нафтиловые сульфозэфиры малоактивны, 2-хлор-1-нафтиловые сульфозэфиры проявляют высокую начальную активность, но по продолжительности действия уступают эталону—эфирсульфонату. В отличие от последнего, испытываемые соединения не показали овицидной активности. Заметного фотоцидного действия препаратов на растения не наблюдалось.

Экспериментальная часть

Исходные сульфохлориды получены известными способами: бутансульфохлорид—хлорированием в водной среде соответствующего тиоционата [4], бензил-, 3-нитро-4-метоксибензилсульфохлориды—хлорированием в водной среде S-производных изотиомочевины [4, 5], циклогексансульфохлорид—сульфохлорированием циклогексана [6], 4-хлорбензолсульфохлорид—действием олеума и HCl на бензол [7], 2-хлор-1-нафтол и 1-хлор-2-нафтол—взаимодействием соответствующих нафтолов с гипохлоритом натрия [8].

α- и β-Нафтиловые сульфозэфиры. Смесь 0,01 моля нафтола, 0,01 моля сульфохлорида и 4 г 10%-ного водного раствора едкого натра нагревалась при 50—55° при перемешивании в течение 5—6 часов. После стояния в течение суток при комнатной температуре реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился над хлористым кальцием. После удаления эфира отгонкой остаток перекристаллизовывался из этанола или промывался петролевым эфиром. Жидкие суль-

Таблица 1

RSO ₂ C ₁₀ H ₇											
R	C ₁₀ H ₇	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% S	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	α-нафтил	71,2	—	186/10	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ S	1,5710	1,1980	72,40	70,42	12,41	12,12
C ₆ H ₅	.	74,0	114	—	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ S	—	—	—	—	10,90	11,28
C ₆ H ₅ CH ₂	.	39,3	—	—	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S	—	—	—	—	10,38	10,74
C ₄ H ₉	β-нафтил	58,4	—	205/12	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ S	1,5600	1,1805	72,31	70,42	12,52	12,12
C ₆ H ₅	.	100	105**	—	C ₁₆ H ₁₂ O ₃ S	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂	.	64,0	65	—	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S	—	—	—	—	10,23	10,74

* Полужидкая, липкая масса, очищена переосаждением водой из ацетонового раствора.

** По литературным данным т. пл. 105—107° [9].

Таблица 2

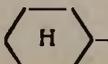
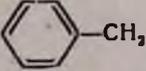
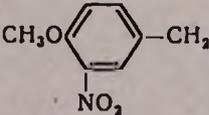
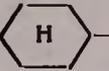
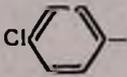
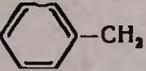
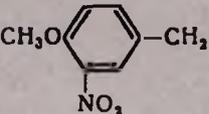
RSO ₂ C ₁₀ H ₆ Cl													
R	C ₁₀ H ₆ Cl	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			% смертности паутинного клещика через					
					эле- мент	найдено	вычис- лено	сутки		3 дня		5 дней	
								личинки	имаго	личинки	имаго	личинки	имаго
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C ₄ H ₉	2-хлор-1-нафтил	92,0	83	C ₁₄ H ₁₅ O ₃ SCl	Cl S	12,11 10,30	11,89 10,72	94,7	96,7	50,9	52,0	41,8	36,1
	.	46,5	36—37	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ SCl	Cl S	11,45 9,30	10,91 9,92	—	—	—	—	—	—

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C_6H_5	2-хлор-1-нафтил	81,2	91—92	$C_{16}H_{11}O_3SCl$	Cl S	11,52 10,60	11,14 10,05	88,8	98,0	33,0	52,6	66,1	34,1
	.	97,7	90	$C_{16}H_{10}O_3SCl_2$	Cl S	20,78 9,12	20,11 9,06	98,7	93,0	33,8	88,1	14,3	27,0
	.	97,4	92—93	$C_{17}H_{13}O_3SCl$	Cl S	10,99 10,00	10,68 9,62	85,8	85,5	48,0	87,2	22,8	29,8
	.	39,2	80—82	$C_{18}H_{14}O_3SNCl$	N S	3,64 7,26	3,43 7,85	—	—	—	—	—	—
C_4H_9	1-хлор-2-нафтил	97,15	31—33	$C_{14}H_{15}O_3SCl$	Cl S	11,91 10,36	11,89 10,72	48,7	66,5	25,0	73,6	26,7	48,8
	.	77,5	57—59	$C_{16}H_{17}O_3SCl$	Cl S	11,27 10,31	10,91 9,92	—	—	—	—	—	—
C_6H_5	.	81,6	81	$C_{16}H_{11}O_3SCl$	Cl S	11,86 10,20	11,14 10,05	40,8	63,9	24,4	59,7	29,4	31,3
	.	90,65	95—97	$C_{16}H_{10}O_3SCl_2$	Cl S	20,44 9,58	20,11 9,06	18,7	55,4	29,5	54,1	12,1	39,4
	.	75,15	118—119	$C_{17}H_{13}O_3SCl$	Cl S	10,51 9,25	10,68 9,62	8,6	35,3	12,6	29,1	16,4	27,5
	.	54,0	106—108	$C_{18}H_{14}O_3SNCl$	N S	3,83 7,05	3,43 7,85	—	—	—	—	—	—
Эталон — „Эфирсульфонат“ (действ. начало — 20%; зеленое масло 60%; ОП 10—20%)								75,0	21,5	93,9	62,4	47,9	55,4
К о н т р о л ь зеленое масло (60% + ОП·10·40%)								16,3	45,7	11,8	28,7	17,3	29,6
т а л ь к								—	—	11,3	28,2	—	—

фозфиры перегонялись в вакууме. Выходы и характеристика синтезированных эфиров приведены в таблице 1.

Хлорирование нафтиловых сульфозэфиров. Хлорирование велось аналогично хлорированию фениловых сульфозэфиров [2] при 95—100° в присутствии йода и в растворе ледяной уксусной кислоты или четыреххлористого углерода при охлаждении льдом, в присутствии и отсутствии йода. Во всех случаях получены смолообразные, трудноперегоняющиеся продукты с высоким содержанием хлора. Например, при хлорировании *n*-нафтилового эфира *n*-хлорбензолсульфоокислоты в течение двух часов на кипящей водяной бане в присутствии следов йода продукт реакции (после промывки водой и петролевым эфиром) содержал 32,1% хлора (для моно-, ди-, трихлорнафтиловых сульфозэфиров вычислено соответственно 20,11, 27,48 и 33,64% Cl). В тех же условиях фениловые эфиры *n*-хлорбензол- и других сульфокислот хлорируются в основном до монохлорфенилового эфира [2].

2-Хлор-1-нафтиловые и 1-хлор-2-нафтиловые сульфозфиры. К эквимолекулярной (по 0,01 моля) смеси хлорнафтола и сульфохлорида постепенно, в течение получаса и при перемешивании прибавлялось эквивалентное количество 5—10%-ного водного раствора едкого натра. Перемешивание продолжалось еще 3—4 часа при комнатной температуре. Образовавшийся осадок сульфозфира промывался разбавленным раствором едкого натра, затем водой, сушился на воздухе и перекристаллизовывался из этанола. Выходы и характеристика полученных соединений приведены в таблице 2.

Акарицидные свойства хлорнафтиловых сульфозэфиров. Большинство синтезированных эфиров растворяется в минеральных маслах. Они были испытаны в виде минерально-масляного концентрата (20% действующего начала, 60% зеленого масла, 20% ОП-10), а 1-хлор-2-нафтиловые эфиры *n*-хлорбензол- и бензилсульфоокислот в виде 20% дуста на тальке.

Сильно зараженные паутинным клещиком растения опрыскивались ручным опрыскивателем (50 мл 0,2% по действующему началу водной эмульсии концентрата или суспензией смачивающегося порошка на два растения) или опыливались дустом (1 г на растение). Опыты ставились в двух повторениях. Каждый раз учитывался процент смертности клещика (личинок и имаго) на шести листьях. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Институт органической химии
АН АрмССР

Научно-исследовательский институт
защиты растений МСХ АрмССР

Поступило 31 VII 1965

ՍՈՒԼՖՈԹՅՈՒՆԵՐԻ ԷՍԵՐՆԵՐԸ

XIV. Մի քանի քլորնավիրլային սուլֆոէսթերների սինթեզ և նրանց
ակարիցիդային հատկությունները

Զ. Ց. Եսայան, Գ. Մ. Մարջանյան, Ռ. Մ. Խայաթյան,
Ս. Ս. Բաբայան և Ս. Կ. Ուսայան

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի ակարիցիդ՝ էֆիրսուլֆոնատի համանմաններ ստանալու նպատակով սինթեզվել ենք մի շարք սուլֆոթթուների ա- և ֆ-նավթիլալին էսթերներ և ուսումնասիրել նրանց քլորոամբ: Ցույց ենք տվել, որ այս դեպքում ռեակցիան ավելի խորն է ընթանում, քան ֆենալիլային սուլֆոէսթերների ժամանակ:

1-քլոր-2-նավթիլալին և 2-քլոր-1-նավթիլալին էսթերներ սինթեզվել ենք քլորնավթուների փոխազդեցությամբ, համապատասխան սուլֆոքլորիդների հետ նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթի ներկայությամբ:

Փորձարկումները ցույց են տվել, որ 2-քլոր-1-նավթիլալին սուլֆոէսթերները, ի տարբերություն 1-քլոր-2-նավթիլալին էսթերների, օժտված են ակարիցիդային ակտիվությամբ, սակայն ավղեցություն տևողությամբ զիջում են էտալոնին՝ էֆիրսուլֆոնատին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Приб, Н. И. Грицай, Укр. хим. ж., 25, 758 (1959); О. А. Приб, И. М. Василькевич, В. И. Галибей, Укр. хим. ж., 26, 750 (1960).
2. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. Н. Мельников, И. М. Рублева, ЖОХ, 26, 2579 (1956); В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 369 (1958).
3. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, А. А. Бабаян, А. К. Устян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 285 (1962).
4. T, B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
5. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).
6. С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян, П. О. Магакян, А. О. Ншанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 69 (1964).
7. F. Ullmann, J. Karselt, Ber., 40, 641 (1907).
8. Германский пат., 167458 (1904); [С., 1906, I, 1067].
9. M. Georgescu, Ber., 24, 416 (1891).