

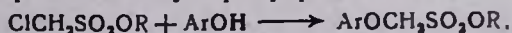
ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ

XV. О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АТОМА ГАЛОИДА В ЭФИРАХ ХЛОРМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Г. Т. ЕСАЯН и Г. А. ГАЛОЯН

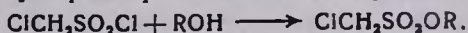
Синтезированы эфиры хлорметансульфокислоты. Показано, что атом галоида в этих соединениях исключительно стоек к воздействию фенолятов.

Работы по получению хлорметансульфоэфиров и изучению их взаимодействия с фенолами в щелочной среде были предприняты с целью синтеза ароксиметансульфоэфиров



которые, по аналогии с эфирами ароксикарбоновых кислот, могли представить интерес как гербициды, регуляторы и стимуляторы роста растений.

Кроме описанного нами ранее фенилового эфира хлорметансульфокислоты [1] были синтезированы этиловый, бутиловый, *о*-крезиловый, *о*- и *п*-нитрофениловые эфиры обычным способом—взаимодействием хлорметансульфохлорида с соответствующим спиртом, фенолом



При продолжительном кипячении ацетонового раствора сульфоэфира и фенола, в присутствии избытка поташа, среди продуктов реакции не был найден ароксисульфоэфир, а хлористый калий, свидетельствующий о замене атома галоида на ароксигруппу, обнаружен в небольшом количестве. Такой же результат получен при прибавлении к реакционной смеси каталитических количеств йодистого калия. С другой стороны, учитывая, что получалась обратно только небольшая часть исходного эфира, можно предполагать, что в указанных условиях последний скорее расщепляется в растворимую в воде соль сульфокислоты и фенолят (алкоголят), нежели вступает в реакцию с фенолом.

Эти результаты согласуются с литературными данными относительно инертности атома хлора в α -положении к сульфогруппе. Первые сведения об этом имеются в работе Рашига и Праля [2]. В дальнейшем было показано, что атом брома в α -бромсульфонах с трудом вступает в реакции замещения [3]. По данным Джонсона и Дугласа такую же инертность проявляет атом галоида в хлорметансульфамидах по отношению к анилину и феноляту [4]. Ранее нами было установлено, что ариловые эфиры хлорметансульфокислоты практически не реагируют с роданистым калием при продолжительном нагревании в спиртовом растворе между тем, как эфиры δ -хлорбутансульфокислоты в тех же условиях реагируют нормально [1].

Таблица

ClCH₂SO₂OR

R	Выход в %	Т. пл. °C	Т. кип. в °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Молекулярная формула	% S		% N	
						найдено	вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	12,6	—	98—101/14	1,4021	1,4063	30,52	31,27	C ₃ H ₇ O ₃ SCl	19,20	20,18	—	—
C ₄ H ₉	16,0	—	101—104/4	1,4584	1,2853	39,63	40,51	C ₅ H ₁₁ O ₃ SCl	16,88	17,15	—	—
C ₆ H ₅	58,0	—	142—143/4	1,5340	—	—	—	C ₇ H ₇ O ₃ SCl	—	—	—	—
o-CH ₃ C ₆ H ₄	23,0	—	134—136/1	1,5268	1,3022	52,03	50,76	C ₈ H ₉ O ₃ SCl	13,85	14,51	—	—
o-O ₂ NC ₆ H ₄	40,5	35	—	—	—	—	—	C ₇ H ₉ O ₃ SNCl	13,22	12,72	5,95	5,86
p-O ₂ NC ₆ H ₄	70,0	68—70	—	—	—	—	—	C ₇ H ₉ O ₃ SNCl	13,00	12,72	5,87	5,56

Экспериментальная часть

Хлорметансульфохлорид получен по известному способу [5]—хлорированием в водной среде продукта конденсации тиосульфата натрия с формальдегидом (третиоформальдегид).

Алкиловые эфиры хлорметансульфонокислоты. Получены в основном по способу, описанному для бутиловых эфиров метан- и *p*-толуолсульфонокислот [6]. В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, делительной воронкой, термометром, помещалось по 0,01 моля спирта и хлорметансульфохлорида. После охлаждения реакционной смеси льдом при постоянном перемешивании в течение 3-х часов прибавлялось по каплям 15,8 г пиридина. Реакционная смесь подкислялась разбавленной соляной кислотой и экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт высушивался над безводным сернокислым натрием. Остаток после удаления эфира перегонялся в вакууме.

Ариловые эфиры хлорметансульфонокислоты. Получены по ранее нами описанному способу [1]. К охлажденной льдом смеси 0,01 моля сульфохлорида и 0,01 моля фенола прибавлялось 15 мл пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 7—8 суток, после чего разбавлялась

соляной кислотой и экстрагировалась эфиром. После удаления эфира кристаллические продукты реакции отфильтровывались, сушились на воздухе и перекристаллизовывались из этанола; жидкие продукты реакции перегонялись в вакууме. В случае фенола отмечено, что применение его избытка в 100% значительно повышает выход сульфозфира.

Выходы и характеристика синтезированных алкиловых и ариловых сульфозфиров приведены в прилагаемой таблице.

Взаимодействие эфиров хлорметансульфоокислоты с фенолами.

а) Смесь 0,01 моля фенилового эфира хлорметансульфоокислоты, 0,01 моля фенола и 2,8 г (0,02 моля) поташа в 50 мл сухого ацетона кипятилась с обратным холодильником в течение 20 часов. После охлаждения осадок отфильтрован, растворен в 20 мл воды и подкислен серной кислотой. Содержание Cl^- 0,026 г (0,10465 г AgCl), что соответствует 7,6% содержания хлора в исходном эфире (0,355 г). Фильтрат отогнан, остаток промыт 5%-ным водным раствором едкого натра (для удаления непрореагировавшего фенола) и экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен над безводным серноокислым натрием и отогнан. При перегонке остатка в вакууме получено несколько капель вещества с т. кип. $146^\circ/6 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5337 (исходный эфир). В колбе осталось небольшое количество смолообразного продукта, разлагающегося при дальнейшем нагревании.

б) Смесь 0,01 моля фенилового эфира хлорметансульфоокислоты, 0,01 моля фенола, 2,8 г поташа и кристаллика иодистого калия в ацетоне кипятилась в течение 20 часов. Осадок отфильтрован, и фильтрат обработан как в предыдущем случае. При перегонке в вакууме получено 0,6 г продукта с т. кип. $132-142^\circ/3 \text{ мм}$ (исходный эфир).

Аналогичные результаты получены в случае других эфиров хлорметансульфоокислоты, а также при применении о-крезола вместо фенола.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 1 VII 1966

ՍՈՒՆՈՒԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

ХУ. ՔԼՈՐՄԵԹԱՆՍՈՒԼՖՈՔԻԼԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐՈՒՄ ՀԱՎԱԳՆԻ ԱՏՈՄԻ ՈՅԱՅՑԻՈՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ Ե Ք. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ա Ը Վ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ արօքսիմիթանսուլֆոէսթերներ, որոնք 2,4-D հալոնի հերթիցիդի համանմաններ հանդիսանալով, կարող էին հետաքրքրություն ներկայացնել բույսերի պաշտպանության բնագավառում:

Սինթեզել ենք քլորմեթանսուլֆոթթվի մի քանի էսթերներ (էթիլալին, բուտիլալին, ֆենիլալին, օ-կրեզիլալին օ- և պ-նիտրոֆենիլալին) և ուսումնասիրել հիմնալին միջավայրում ֆենոլների հետ նրանց ռեակցիան: Քլորմեթանսուլֆոթթվի էսթերներն ստացել ենք սովորական եղանակով՝ պիրիդինի մեջ էկվիմոլեկուլալին քանակներով քլորմեթանսուլֆոթթվի և համապատասխան սպիրտի (ֆենոլի) փոխազդեցությամբ: Ալկիլալին էսթերներն ստացվում են ցածր ելքով ($12-16\%$), արիլալինները՝ համեմատաբար բարձր ելքով ($23-70\%$): Սինթեզված միացությունները, բացի ֆենիլալին էսթերից, նկարագրվում են առաջին անգամ:

Էկվիմոլեկուլալին քանակներով քլորմեթանսուլֆոթթվի և ֆենոլի (օ-կրեզոլի) ացետոնալին լուծույթը պոտաշի ավելցուկի ներկայությամբ երկարատև եռացնելիս քլորմեթանսուլֆոթթվի քլորի առումի միայն մի փոքր մասն է ռեակցիայի մեջ մտնում: Այսպիսով չի հաջողվել ստանալ սպասվող արօքսիսուլֆոթթվերները: Այս արդյունքները հաստատում են զրականության տվյալներն այն մասին, որ սուլֆոթթվի նկատմամբ օ-դիրքում գտնվող քլորի առումը ռեակցիոնունակ չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Э. Е. Оганесян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 221 (1959).
2. F. Raschig, W. Prahl, Lieb. Ann., 448, 265 (1926).
3. W. M. Liegler, R. Connor, J. Am. Chem. Soc., 62, 2596 (1940); L. Ramberg, B. Bäcklund, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., 13A, 25, 50 (1940); C. A. 34, 4725 (1940).
4. T. B. Johnson, I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 63, 1571 (1941).
5. А. Г. Косцова, Бюллетень Воронежского университета 8, № 4, 92 (1935); C. A. 32, 6618 (1938); H. Brintzinger, H. Koddebusch, K. E. Kilng, G. Jung, Ber., 85, 455 (1952).
6. V. C. Sekera, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 55, 345 (1933).