

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- И 3-НИТРО-4-
 -МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

VI. РЕАКЦИЯ СУЛЬФОХЛОРИДОВ С 3-НИТРО-4-ОКСИБЕНЗИЛОВЫМ
 СПИРТОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

А. А. БАБАЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 I 1972

Синтезированы потенциальные пестициды—эфиры сульфокислот взаимодействием сульфохлоридов с 3-нитро-4-оксибензиловым спиртом, (3-нитро-4-оксибензил)алкилсульфидами, 3-нитро-4-оксибензиловыми эфирами карбоновых кислот и 4-нитро-4-метоксибензиловым спиртом.

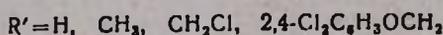
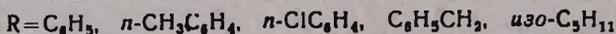
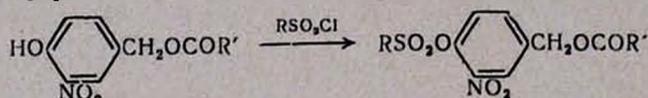
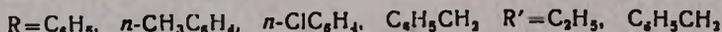
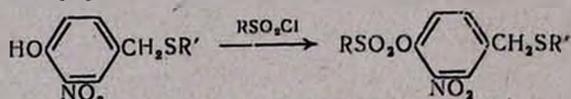
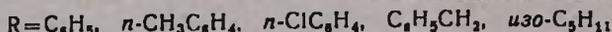
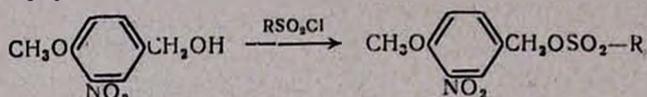
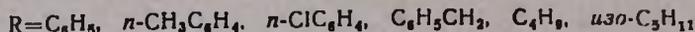
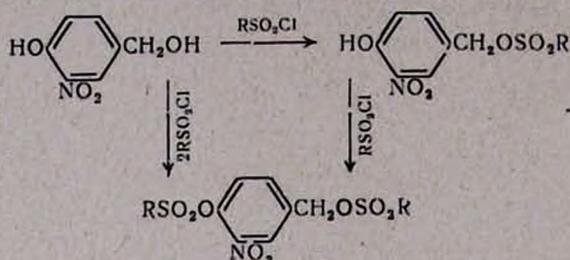
Табл. 4, библиограф. ссылок 6.

Исходя из 3-нитро-4-оксибензилхлоридов ранее нами были получены амины [1], сульфиды [2] и эфиры карбоновых кислот [3], содержащие 3-нитро-4-оксибензильную группу. Представляло интерес синтезировать на базе этих соединений, а также 3-нитро-4-оксибензилового [4] и 3-нитро-4-метоксибензилового [5] спиртов эфиры сульфокислот, которые могут найти применение как инсектициды, акарициды и гербициды.

Синтез сульфозэфиров осуществлялся взаимодействием упомянутых соединений, содержащих 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензильную группу, с сульфохлоридами по общепринятой методике—в присутствии пиридина или водного раствора едкого натра.

Из изучаемых соединений только (3-нитро-4-оксибензил)диалкиламины не образовали соответствующих сульфозэфиров. Можно предполагать, что в этом случае сульфохлориды скорее реагируют с аминотривальной группой, образуя нестойкое соединение, которое дальше распадается на сульфокислоту и исходный фенол.

В случае 3-нитро-4-оксибензилового спирта в зависимости от количества сульфохлорида получены как моно- так и дисульфосоединения. По аналогии с реакцией хлоридов карбоновых кислот с 3-нитро-4-оксибензиловым спиртом [3] мы полагаем, что моносульфосоединение является бензиловым эфиром. Дисульфосоединение получено также взаимодействием моноэфира с сульфохлоридом. Идентичность дисульфосоединений, полученных обоими способами доказана идентичностью их ИК спектров (1570—бензольное кольцо, 1170 см^{-1} —C=O и S=O).



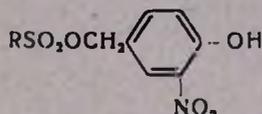
Экспериментальная часть

3-Нитро-4-оксибензиловые эфиры сульфокислот. а) Смесь 0,01 моля сульфохлорида [6], 0,01 моля 3-нитро-4-оксибензилового спирта [4] и 8 мл сухого пиридина оставляют при комнатной температуре 15 часов. К реакционной смеси прибавляют соляную кислоту и экстрагируют эфиром; эфирный экстракт сушат над сернистым натрием. Остаток после удаления растворителя перекристаллизовывают из этанола. В случае получения полужидких веществ (перегоняются в вакууме с разложением, иногда со взрывом) последние промывают горячим петролейным эфиром. б) Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 0,01 моля 3-нитро-4-оксибензилового спирта и 0,4 г едкого натра в 3,6 мл воды перемешивают при комнатной температуре в течение 10—12 часов, оставляют на ночь, экстрагируют бензолом, бензольный экстракт промывают 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушат над сернистым натрием. Продукт реакции выделяют как в предыдущем случае (табл. 1).

3-Нитро-4-бензолсульфоксибензиловый эфир бензолсульфокислоты. а) Смесь 3,5 г (0,02 моля) бензолсульфохлорида, 1,75 г (0,01 моля) 3-нитро-4-оксибензилового спирта и 8 мл пиридина оставляют при комнатной температуре в течение 30 часов. Продукт реакции обрабатывают как указано выше. Получено 1,7 г (37,7%) вязкой жидкости. Найдено %: N 3,38; S 14,40. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{S}_2\text{N}$. Вычислено %: N 3,11; S 14,24. б) Смесь

1,75 г (0,01 моля) бензолсульфохлорида, 3,1 г (0,01 моля) 3-нитро-4-оксибензилового эфира бензолсульфокислоты и 8 мл пиридина оставляют 15 часов при комнатной температуре. Получено 0,5 г (11,3%) дисульфоэфира. Найдено %: N 3,12; S 14,25.

Таблица 1

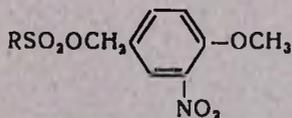


R	Выход, %		Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	пиридин	NaOH			найдено			вычислено		
					N	S	Cl	N	S	Cl
C ₆ H ₅	40,7	16,1	145	C ₁₃ H ₁₁ O ₆ SN	4,39	10,20	—	1,52	10,34	—
<i>n</i> -C ₇ H ₇	46,6	—	—	C ₁₄ H ₁₃ O ₆ SN	4,35	10,00	—	4,33	9,89	—
<i>n</i> -C ₈ H ₉	41,8	—	60	C ₁₃ H ₁₀ O ₆ SNCl	4,06	9,27	9,93	4,07	9,31	10,31
C ₆ H ₅ CH ₂	31,6	25,0	—	C ₁₄ H ₁₃ O ₆ SN	4,00	9,50	—	4,33	9,89	—
C ₄ H ₉	34,6	—	—	C ₁₁ H ₁₃ O ₆ SN	4,90	11,42	—	4,85	11,07	—
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	33,1	—	—	C ₁₂ H ₁₇ O ₆ SN	4,57	10,89	—	4,61	10,55	—

3-Нитро-4-*п*-толуолсульфоксибензиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты. а) Смесь 3,8 г (0,02 моля) *п*-толуолсульфохлорида, 1,75 г 3-нитро-4-оксибензилового спирта и 8 мл пиридина оставляют при комнатной температуре на 15 часов. Получено 1,5 г (45,7%) дисульфоэфира в виде вязкой жидкости. После очистки петролевым эфиром найдено %: N 2,96; S 13,10. C₂₁H₁₉O₈S₂N. Вычислено %: N 2,94; S 13,26.

3-Нитро-4-бензилсульфоксибензиловый эфир бензилсульфокислоты. Аналогично из 3,8 г бензилсульфохлорида [6] и 1,7 г спирта получено 2,7 г (56,6%) дибензилсульфоэфира. Найдено %: N 2,47; S 12,90. C₂₁H₁₉O₈S₂N. Вычислено %: N 2,94; S 13,26.

Таблица 2

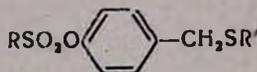


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				найдено			вычислено		
				N	S	Cl	N	S	Cl
C ₆ H ₅	31,3	—	C ₁₄ H ₁₃ O ₈ SN	4,00	9,96	—	4,34	9,90	—
<i>n</i> -C ₇ H ₇	12,2	59—60	C ₁₅ H ₁₅ O ₈ SN	4,22	9,44	—	4,15	9,50	—
<i>n</i> -C ₈ H ₉	17,2	65	C ₁₄ H ₁₂ O ₈ SNCl	4,01	9,45	8,78	3,81	9,38	8,71
C ₆ H ₅ CH ₂	45,5	—	C ₁₅ H ₁₃ O ₈ SN	4,25	9,00	—	4,15	9,50	—
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	32,3	60—61	C ₁₃ H ₁₉ O ₈ SN	4,58	9,98	—	4,42	10,11	—

3-Нитро-4-метоксибензиловые эфиры сульфокислот. Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 1,8 г (0,01 моля) 3-нитро-4-метоксибензилового спирта [5] и 8 мл пиридина оставляют сутки при комнатной температуре. Продукт реакции обрабатывают как указано выше (табл. 2).

Взаимодействие сульфохлоридов с (3-нитро-4-оксибензил)алкилсульфидами. Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 0,01 моля сульфида и 8 мл пиридина оставляют при комнатной температуре на 13—14 часов. б) Смесь 0,01 моля сульфохлорида, 0,01 моля сульфида и 4 мл 10%-ного едкого натра перемешивают при 40—45° в течение 5—6 часов. Продукт реакции выделяют как указано выше (табл. 3).

Таблица 3



R	R'	Выход, %		Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
		пиридин	NaOH			найдено			вычислено		
						N	S	Cl	N	S	Cl
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	72,5	57,1	—	C ₁₃ H ₁₅ O ₃ S ₂ N	4,21	17,91	—	3,97	18,13	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	64,4	43,8	—	C ₂₀ H ₁₇ O ₃ S ₂ N	3,51	15,64	—	3,38	15,42	—
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	81,7	40,9	—	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ S ₂ N	3,70	17,32	—	3,81	17,44	—
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	58,4	46,7	—	C ₂₁ H ₁₉ O ₃ S ₂ N	3,44	15,03	—	3,28	14,90	—
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	69,4	—	92	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ S ₂ NCI	3,55	16,94	9,45	3,61	16,52	9,16
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	20,4	—	58—60	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ S ₂ NCI	3,07	14,53	7,90	3,11	14,27	7,88
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	63,9	55,5	—	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ S ₂ N	3,90	17,90	—	3,81	17,44	—
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	42,8	52,4	—	C ₂₁ H ₁₉ O ₃ S ₂ N	3,54	14,60	—	3,98	14,90	—

Взаимодействие сульфохлоридов с эфирами 3-нитро-4-оксибензилового спирта. Проведено аналогично, обоими способами (табл. 4).

3-ՆԻՏՐՈ-4-ՕՔՍԻ ԵՎ 3-ՆԻՏՐՈ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

VI. ՍՈՒՆՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ 3-ՆԻՏՐՈ-4-ՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՍՊԻՐՏԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

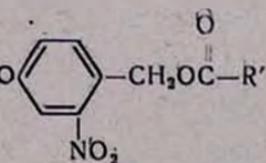
Ա. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԻԱՆ

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է նիտրո և այլ խմբեր պարունակող սուլֆոթթվանների էսթերների սինթեզը: Այդ միացությունները ստացվում են փոխազդելով սուլֆոլորիդները 3-նիտրո-4-օքսի և 3-նիտրո-4-մեթօքսի բենզիլային սպիրտների, ինչպես նաև (3-նիտրո-4-օքսիբենզիլ)ալկիլ սուլֆիդների և մի շարք կարրոնաթթվանների 3-նիտրո-4-օքսիբենզիլային էսթեր-

RSO₂

R	R'	Выход, %		Т. пл., °С
		пирридин	NaOH	
C ₆ H ₅	H	98,3	—	—
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	H	93,8	—	—
C ₆ H ₅	CH ₃	68,0	—	55
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	68,2	—	—
<i>изо</i> -C ₇ H ₁₁	CH ₃	60,2	—	—
C ₆ H ₅	CH ₂ Cl	71,4	—	—
C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₃	49,0	—	70—72
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₃	51,9	53,8	150
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₃	37,0	50,0	85—88
C ₆ H ₅ CH ₂	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₃	54,3	56,5	98—100
<i>изо</i> -C ₇ H ₁₁	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OCH ₃	44,6	46,3	77—79

Таблица 4



Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	най д е н о			в ы ч и с л е н о		
	N	S	Cl	N	S	Cl
$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{SN}$	4,32	9,97	—	4,18	9,49	—
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{SN}$	3,91	9,47	—	3,99	9,12	—
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{SN}$	4,00	9,45	—	3,99	9,12	—
$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{SN}$	3,99	8,85	—	3,83	8,76	—
$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{SN}$	4,10	9,50	—	4,06	9,27	—
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{SNCl}$	3,90	8,10	9,50	3,63	8,30	9,29
$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SNCl}_2$	2,77	6,11	13,60	2,73	6,24	13,84
$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{SNCl}_2$	2,60	6,90	—	3,00	6,86	—
$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{SNCl}_2$	3,32	5,30	19,60	2,56	5,85	19,47
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{SNCl}_2$	2,90	6,80	—	3,00	6,86	—
$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{SNCl}_2$	2,73	6,72	—	2,72	6,32	—

ների հետ հիմնային միջավայրում (պիրիդին, կծու նատրիում, նատրիումի ջրային լուծույթ), Ստացված միացությունները բյուրեղային նյութեր են կամ թանձր հեղուկներ, որոնք թորելիս քայքայվում են, նրանք կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես բույսերի պաշտպանության միջոցներ:

TRANSFORMATIONS OF 3-NITRO-4-OXY AND 3-NITRO-4-METHOXY BENZYL CHLORIDES

VI. THE REACTION OF SULFOCHLORIDES WITH 3-NITRO-4-OXY-BENZYL ALCOHOL AND ITS DERIVATIVES

A. A. BABAYAN and H. T. YESSAYAN

The synthesis of sulfoacid esters, containing nitro and other groups are described. The compounds were obtained by the action of sulfochlorides on 3-nitro-4-oxy and 3-nitro-4-methoxybenzyl alcohols, as well as on (3-nitro-4-oxy-benzyl)alkyl sulfides and 3-nitro-4-oxy benzyl esters of some carboxylic acids in alkaline medium (pyridine, aqueous sodium hydroxide).

Crystalline compounds or viscous liquids have been obtained which are decomposed on heating. The compounds may have some interest a protection means for plants.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есяян, А. А. Бабаян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 21, 323 (1968).
2. Г. Т. Есяян, А. А. Бабаян, Г. Е. Григорян, Арм. хим. ж., 21, 594 (1968).
3. Г. Т. Есяян, А. А. Бабаян, Р. М. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 146 (1971).
4. R. Stoermer, K. Behn, Ber., 24, 2455 (1901).
5. R. Quelet, Y. Germain, C. r., 202, 1442 (1936).
6. T. B. Johnson, I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).