

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Костанян Д. А.—Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 612.
2. Lichtenberger J., Fleury J. P., Berette B.—Bull. soc. chim. France. 1955, с. 669.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 117—123 (1991 г.)

УДК 547.491+791.307+547.11

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛСУЛЬФОАМИДОВ И АРИЛСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

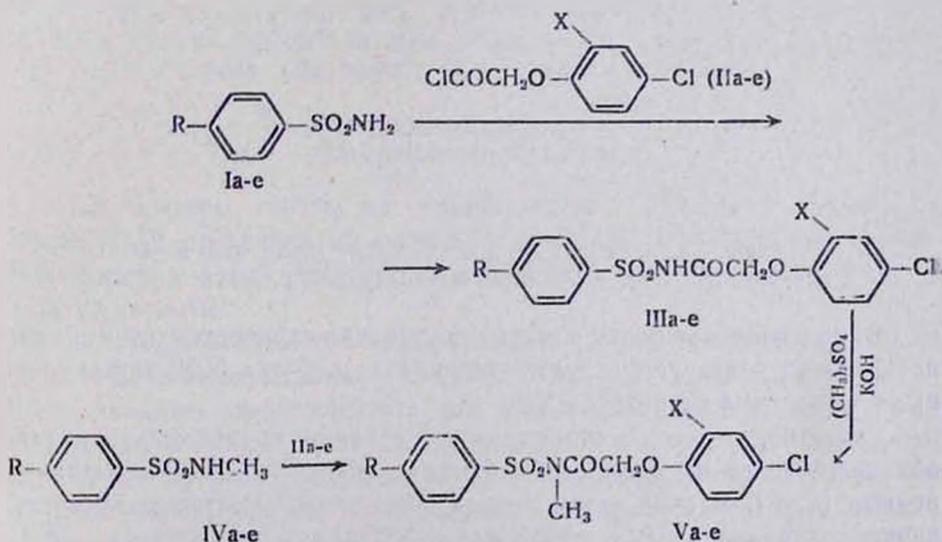
Поступило 13 IV 1990

Показано, что арилсульфоамиды в реакции с арилоксиацетилхлоридами образуют арилоксиацетилсульфоамиды. В противоположность амидам, гидразиды арилоксиуксусных кислот легко реагируют с сульфохлоридами, образуя двузамещенные производные гидразинов.

Табл. 4, библи. ссылок 4.

Многие алифатические и ароматические амиды сульфокислот обладают гербицидной активностью. Однако в качестве гербицидов они не нашли практического применения. Некоторое исключение составляет препарат азулам [1]. Указанный препарат по существу является N-ацетилсульфоамидом. Ввиду высокой гербицидной активности арилоксиуксусных кислот представляли определенный интерес синтез и изучение соответствующих N-арилоксиацетилпроизводных III.

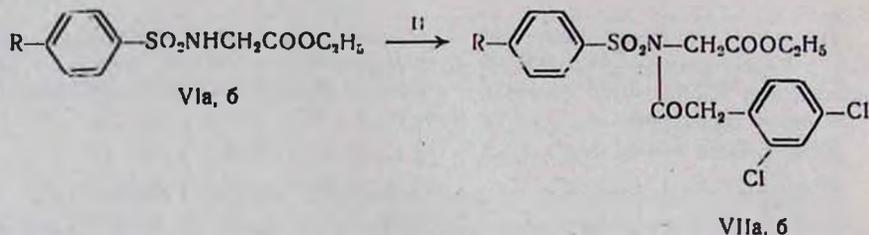
В этой связи нами было показано, что амиды арилоксиуксусных кислот сульфонилированию не подвергаются, между тем сульфонамиды I реагируют с арилоксиацетилхлоридами II с образованием соединений III.



IIIa-в, IIIa-г. X=Cl; IIIг-е, IIIг-е. X=CH₃; Ia, г, IIIa, г. R=4-CH₃;
 Ib д, IIIб, д. R=4-Cl; Ia, е, IIб, е. R=CH₃CONH; IIIa-в Va-в, X=Cl;
 IIIг-е, Vг-е X=CH₃; IVa, г, Va, г. R=4-CH₃; IVб, д. Vб, д. R=4-Cl;
 IVв-е, Vв, е R=4-CH₃CONH.

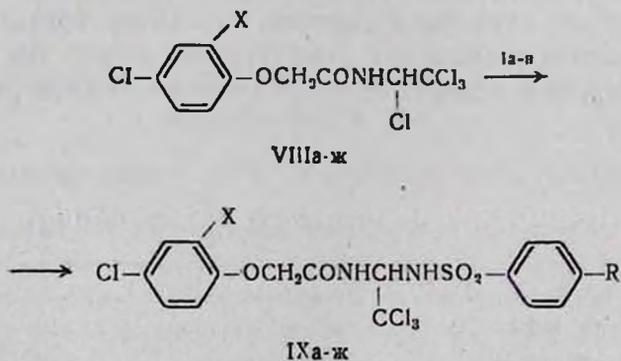
Соединения III подвергаются метилированию с образованием N-метилпроизводных V, полученных также встречным синтезом—взаимодействием N-метиларилсульфонамидов IV с II.

При осуществлении синтеза N-метил-бис-ациламидов V установлена трудность метилирования арилоксиацетилсульфонамидов III и легкость ацилирования N-метилсульфонамида IV, что было подтверждено также на примере получения N-арилоксиацетил-N-карбэтокси-метиларилсульфонамидов VII. Наши неоднократные попытки получения последних путем взаимодействия эфиров хлоруксусной кислоты с соединениями III не увенчались успехом, в то время как эти же амиды VI легко получают действием соединений II на эфиры N-сульфонилглицинов VI.



VIa, VIIa. R=4-CH₃; VIб, VIIб. R=4-Cl.

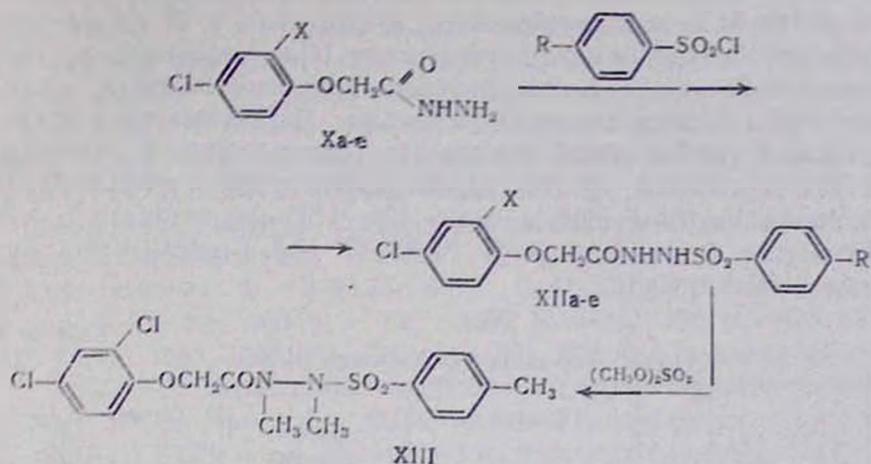
Было показано, что ранее описанные α,β,β-тетрахлорэтиламиды арилоксиуксусных кислот VIII легко реагируют с солями сульфонамидов с образованием N,N'-бис-ациламоналей IX.



VIIIa-г, IXa-г. X=Cl; VIIIд-ж, IXд-ж. X=CH₃; I, IXa, IXд. R=4-CH₃;
I, IXв, IXе. R=4-Cl; I, IXг, IXж. R=4-CH₂CONH; I, IXб. R=2-Cl.

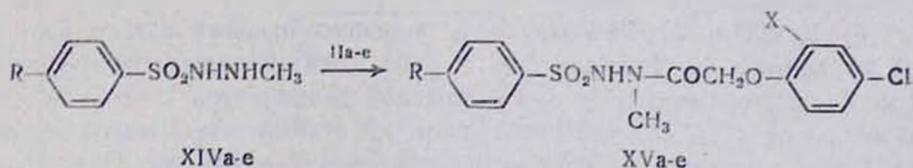
В противоположность амидам гидразиды арилоксиуксусных кислот X легко реагируют с сульфохлоридами, образуя N,N'-двузамещенные производные гидразинов XII.

Известно, что в некоторых случаях алкилированные гидразиды обладают более высокой гербицидной активностью, чем неалкилированные [2, 3]. В этой связи проведением исчерпывающего метилирования гидразидов XII синтезированы N,N'-диметилпроизводные XIII.



Xa-в, XIIa-в, X = Cl; Xг-е, XIIг-е, X = CH₃; XIa, г, XIIa, г, R = 4-CH₃;
 XIб, д, XIIб, д, R = 4-Cl; XIб, е, XIIб, е, R = 4-CH₃CONH.

N-Монометилпроизводные указанных гидразидов получены взаимодействием метилгидразидов сульфокислот [4] XIV с хлорангидридами арилоксиуксусных кислот II. Поскольку полученные при этом соединения не образуют гидрохлоридов, как это имеет место с исходными β-метилсульфогидразидами, можно предположить, что полученные соединения являются N,N'-бис-ацилпроизводными XV.



IIa-в, XVa-в, X = Cl; XIa, XVa, R = 4-CH₃; XIVб, XVб, R = 4-Cl;
 XIVв, XVв, R = 4-CH₃CONH; IIг-е, XVг-е, X = CH₃; XIVг, XVг, R = 4-CH₃;
 XIVд, XVд, R = 4-Cl; XVе, XIVе, R = 4-CH₃CONH.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гептан, 1:1 или 1:2, проявление 2% AgNO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

N-Арилоксиацетиларилсульфонамиды (IIIa-г). Смесь 0,7 г (0,01 моля) 84% порошкообразного едкого кали, 0,01 моля соединения I в 10 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 ч. Затем при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,05 моля хлорангидрида II, растворенного в 5—8 мл ацетона. Оставляют при комнатной температуре на ночь, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1680 (CO), 3300—3370 (NH), 1580, 1600, 810, 875—870, 815—805 (п-арил, 1,2,4-арил), 1180, 1100 (COC), 1310—1330 (SO₂).

N-Арилоксиацетил-*N*-метиларилсульфонамиды (Va-e). а) К 0,35 г (0,055 моля) 84% порошкообразного едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 1,8 г (0,05 моля) соединения IIIa. Перемешивают при комнатной температуре 2—3 ч, охлаждают ледяной водой и прикапывают 0,65 г (0,05 моля) диметилсульфата. Перемешивают и оставляют на ночь при комнатной температуре. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход Va 0,4 г (50%), т.пл. 108—110° (из октана). R_f 0,48 (ацетон-гексан, 2:1). Найдено, %: N 3,9; Cl 17,8. $C_{16}H_{15}Cl_2NSO_4$. Вычислено, %: N 3,6; Cl 18,2.

Таблица 1

Арилоксиацетиларилсульфонамиды (IIIa-e)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
IIIa	70	162—164	0,55	18,50	4,10	9,21	$C_{16}H_{13}Cl_2NO_4S$	19,0	3,71	8,82
IIIб	62	164—165	0,51	26,52	3,20	7,25	$C_{14}H_{10}Cl_3NO_4S$	26,07	3,52	7,82
IIIв	50	190—192	0,53	17,69	6,90	7,52	$C_{16}H_{14}Cl_2NO_5S$	17,02	6,71	7,67
IIIг	52	201—203	0,40	19,65	4,20	9,65	$C_{16}H_{10}ClNO_4S$	20,08	3,97	9,05
IIIд	55	171—172	0,50	18,31	4,22	7,90	$C_{15}H_{13}Cl_2NO_4S$	18,94	3,77	8,55
IIIе	55	207—209	0,40	8,93	7,05	8,07	$C_{17}H_{17}ClN_2O_5S$	9,23	7,30	8,91

б) К 0,35 г (0,055 моля) 84% порошкообразного едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 0,92 г (0,05 моля) *N*-метил-*p*-толуолсульфонамида. Перемешивают при комнатной температуре 2—3 ч, охлаждают льдом и по каплям прибавляют 1,2 г (0,05 моля) хлорангидрида IIa. Перемешивают при комнатной температуре 10—12 ч. Отгоняют ацетон, остаток обрабатывают водой, подкисляют соляной кислотой до pH 4—5 и отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (CO), 1580, 1600, 820—810, 875—870, 835—805 (*p*-арил, 1,2,4-арил) 650 (CO), 1310—1330 (SO_2).

Таблица 2

Арилоксиацетил-*N*-метиларилсульфонамиды (Va-e)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
Va	70	107—108	0,48	17,80	3,45	7,80	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_4S$	18,30	3,30	8,30
Vб	53	124—125	0,42	26,90	3,80	8,10	$C_{15}H_{12}Cl_3NO_4S$	26,36	3,45	7,85
Vв	50	189—190	0,50	16,90	6,82	7,80	$C_{17}H_{16}Cl_2N_2O_5S$	16,47	6,49	7,42
Vг	50	118—120	0,43	9,83	3,82	8,71	$C_{17}H_{18}ClNO_4S$	10,40	4,20	8,90
Vд	61	124—125	0,43	18,26	3,65	8,05	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_4S$	18,30	4,01	7,40
Ve	68	177—178	0,42	8,90	6,50	7,50	$C_{18}H_{19}ClN_2O_5S$	8,62	6,81	7,80

N-2-Дихлорфеноксиацетил-*N*-карбэтоксиметил-*p*-толуолсульфон-амид (VIIa). К 1,3 г (0,005 моля) *p*-толуолсульфоглицина в 5—6 мл абс. бензола прибавляют 0,85 мл (0,0055 моля) триэтиламина, а затем по каплям 1,2 г (0,005 моля) хлорангидрида IIa. Смесь кипятят 5—6 ч, удаляют бензол, остаток протирают водой и отфильтровывают. Выход VIIa 2 г (89%), т.пл. 149—150°, R_f 0,51. Найдено, %: Cl 16,11; S 7,1. $C_{17}H_{15}Cl_2NSO_6$. Вычислено, %: Cl 15,43; S 6,95.

Аналогично получен 2,4-дихлорфеноксиацетил-*N*-карбэтоксиметил-*p*-хлорбензолсульфонамид (VIIб) с 70% выходом, т.пл. 113—114°, R_f 0,49. Найдено, %: Cl 21,36; S 7,1. $C_{13}H_{10}Cl_2NSO_6$. Вычислено, %: Cl 22,1; S 6,6. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1690 (C=O), 1730 (C=O), 1310—1335 (SO₂), 1580, 1600, 830—810, 815—805, 865—840 (*p*-арил, 1,2,4-арил).

N-(α -Арилоксиацетиламино- β , β , β -трихлорэтил)арилсульфонамиды (IXа-ж). К раствору 0,35 г (0,005 моля) 84% едкого кали в 3 мл воды прибавляют 0,005 моля арилсульфонамидов Ia-в, перемешивают до растворения и при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,005 моля хлоридов VIIIа-ж, растворенных в 5 мл ацетона. Оставляют на ночь, прибавляют 10—15 мл холодной воды и выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1600, 820—800, 815—805, 805—850 (*p*-арил, 1,2,4-арил), 1650 (CO), 1310—1330 (SO₂).

Таблица 3
N- α -Арилоксиацетиламино- β , β , β -трихлорэтиларилаульфонамиды (IXа-ж)

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено %			Брутто- формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
IXа	92	175—177	0,41	34,40	5,37	6,72	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	34,10	5,38	6,14
IXб	60	188—190	0,55	39,85	5,45	6,53	$C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	39,37	5,17	5,91
IXв	65	132—134	0,43	38,99	5,51	6,31	$C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	39,37	5,18	5,91
IXг	75	199—200	0,51	31,85	7,11	5,32	$C_{18}H_{16}Cl_2O_3S$	31,49	7,45	5,67
IXд	56	189—191	0,5	28,61	5,90	7,01	$C_{18}H_{18}Cl_1N_2O_4S$	28,35	5,60	6,41
IXе	53	172—173	0,35	34,72	5,60	6,60	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	34,10	5,38	6,14
IXж	51	135—136	0,42	25,78	7,40	6,30	$C_{19}H_{18}Cl_1N_2O_5S$	26,15	7,73	5,90

β -Арилсульфогидразиды арилоксиуксусных кислот (XIIа-е, XVа-е). К смеси 0,01 моля гидразида арилоксиуксусных кислот (или арилсульфогидразида Ха-с, XIVа-е) и 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 10 мл абс. бензола при охлаждении льдом и при перемешивании по каплям прибавляют 0,01 моля XIIа-е (или IIа-е). Смесь кипятят 10—12 ч, удаляют бензол, прибавляют 10—15 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 3370 (NH), 1580, 1600, 810, 875—870, 825—805 (*p*-арил, 1,2,4-арил), 1300—1330 (SO₂).

N-*N'*-Диметил-*N*-дихлорфеноксиацетил-*p*-толуолсульфогидразин (XIII). Растворяют 0,08 г (0,002 моля) едкого натра в 5 мл воды, прибавляют 0,8 г (0,002 моля) *N*-2,4-дихлорфеноксиацетил-*p*-толуолсуль-

фогидразина XIIa, затем по каплям 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата и 0,08 г (0,02 моля) едкого натра, растворенного в 2 мл воды. Нагревают при 45—50° в течение 6—8 ч и отфильтровывают. Выход XIII 0,7 г (86,4%), т.пл. 140—142°, R_f 0,48. Найдено, %: N 6,4; Cl 17,5; S 7,15. $C_{17}H_{18}Cl_2N_2SO_4$. Вычислено, %: N 6,7; Cl 17,02; S 7,67. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (CO), 1580, 1600, 840, 875—870, 825—810, (*n*-арил, 1,2,4-арил), 1310—1330 (SO_2).

Таблица 4

β -Арилсульфогидразиды арилоксиуксусных кислот (XIIa-e, XVa-e)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
XIIa	77	193—195	0,53	19,09	7,15	9,07	$C_{15}H_{14}Cl_2N_2O_4S$	18,51	7,22	8,42
XI'б	62	220—222	0,52	26,32	6,43	7,13	$C_{11}H_{11}Cl_2N_2O_4S$	25,92	6,82	7,81
XIIв	95	210—212	0,51	17,12	9,32	7,62	$C_{10}H_{13}Cl_2N_3O_5S$	16,41	9,71	7,43
XIIг	55	198—200	0,40	10,11	7,24	8,91	$C_{16}H_{17}ClN_2O_4S$	9,61	7,59	8,66
XIIд	57	180—181	0,56	18,56	7,39	7,82	$C_{15}H_{14}Cl_2N_2O_4S$	18,20	7,10	8,20
XIIe	73	212—214	0,40	9,23	10,52	8,31	$C_{17}H_{18}ClN_3O_5S$	8,61	10,21	7,78
XVa	85	142—143	0,41	17,32	6,73	8,21	$C_{10}H_{13}Cl_2N_2O_4S$	17,53	6,94	8,95
XVб	76	181—182	0,55	25,38	6,20	8,02	$C_{15}H_{13}Cl_2N_2O_4S$	25,09	6,63	7,56
XVв	50	142—143	0,55	15,25	9,66	6,60	$C_{17}H_{17}Cl_2N_3O_5S$	15,89	9,41	7,18
XVг	50	153—155	0,36	9,60	3,80	8,12	$C_{17}H_{19}ClN_2O_4S$	9,27	3,34	8,37
XVд	80	172—174	0,51	18,12	7,13	8,22	$C_{14}H_{16}Cl_2N_2O_4S$	17,61	6,94	7,94
XVe	71	184—186	0,40	9,12	10,0	6,90	$C_{18}H_{20}ClN_3O_5S$	8,34	9,87	7,52

ԱՐԻՍՍՈՒՆՏՈՆԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱՐԻՍՍՈՒՆՏԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ արիլսուլֆոնամիդները արիլօքսիացետիլքլորիդների հետ առաջացնում են արիլօքսիացետիլսուլֆոնամիդներ: Ի հակադրություն ամիդների, արիլօքսիքացախաթթուների հիդրազիդները հեշտությամբ ռեակցիայի մեջ են մտնում արիլսուլֆոքլորիդների հետ, առաջացնելով հիդրազիդների երկտեղակալված ածանցյալներ:

THE SYNTHESIS OF THE NEW DERIVATIVES OF ARYLSULFONAMIDES AND ARYLSULFOHYDRAZIDES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, A. S. VORSKANIAN and V. V. DOVLATIAN

By the reaction of arylsulfonamides with aryloxyacetyl chlorides aryloxyacetylsulfonamides have been synthesized. It has been shown that opposite to the amides aryloxyacetic acids hydrazides readily reacts with sulfochlorides resulting in the formation of bisubstituted derivatives of hydrazides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н. П., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 19.
2. Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 7, с. 45.
3. Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 3, с. 187.
4. Wawzonek S., McKillop W.—J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3945.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 123—127 (1991 г.)

УДК 678.744+678.046.3

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

С. М. АЯРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 25 IX 1990

Исследованы физико-механические свойства мелонаполненных композитов на основе поливинилацетата в зависимости от методов их создания. Показано, что для данного комплекса свойства композитов, полученных различными путями полимеризационного наполнения, определяющим фактором является морфология полимерного покрытия на меле, которая, в свою очередь, обуславливает структурную организацию материалов.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В настоящее время ведутся исследования по разработке новых методов создания полимерных композитов: полимеризационного наполнения, в том числе с закреплением катализатора или инициатора на наполнителе, из латексов, хемосорбирующихся на поверхности наполнителя за счет активных функциональных групп, недавно предложенного способа полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [1—3].

Настоящее сообщение посвящено исследованию зависимости физико-механических свойств композита от метода его создания на примере системы поливинилацетат—мел.

Была изучена возможность получения готовых пресс-порошков на основе поливинилацетата (ПВА) непосредственно из латексов. Для обеспечения возможности хемосорбции ПВА к мелу в состав полимера было целесообразно ввести карбоксильные группы, что и осуществлено путем сополимеризации винилацетата (ВА) с кротоновой кислотой (КК) [4] в эмульсионной системе.

Гетероадагуляция таких латексов технологически проста, однако в зависимости от концентрации кислоты в сополимере существует некий определенный предел соотношений полимер—наполнитель, выше которого латекс самопроизвольно не коагулируется на поверхности частиц мела [5]. Для получения композитов с большим содержанием полимера по завершении самопроизвольной коагуляции к оставшемуся латексу добавляли коагулянт.