

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

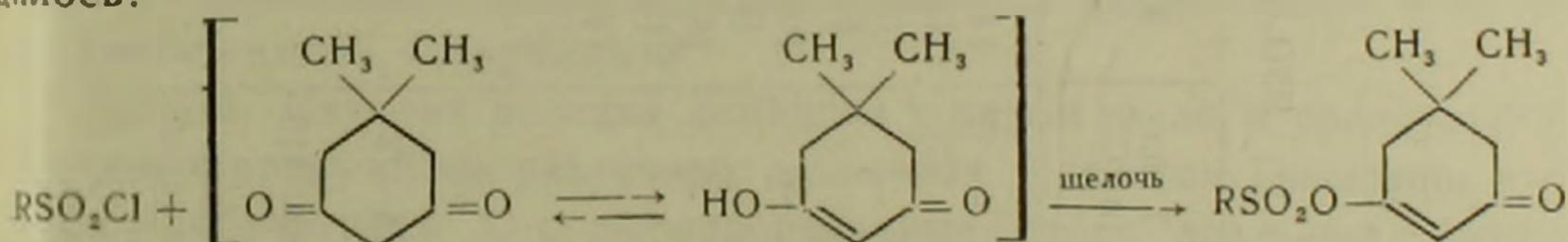
Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, А. А. Бабаян и Н. Р. Постоян

Взаимодействие сульфохлоридов с димедоном

(Представлено академиком АН Армянской ССР В. И. Исагульянцем 27/XII 1963)

Еноляты 5,5-диметилциклогександиона-1,3 (димедона) взаимодействуют с соединениями, имеющими электрофильные центры, как хлорангидриды диметилкарбаминовой⁽¹⁾ и диэтилтиофосфорной⁽²⁾ кислот, α -бромпропиофенон и α -бромбутирофенон⁽³⁾ с образованием О-производных. Это объясняется тем, что из двух реакционных центров в енолят-анионе димедона — углерода метиновой группы и кислорода гидроксильной — последний обладает большей нуклеофильностью⁽³⁾.

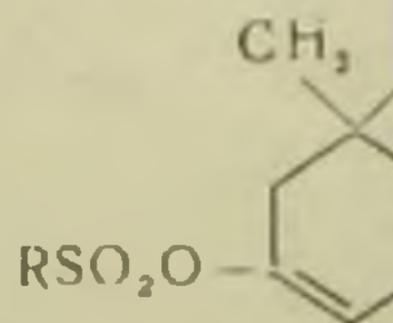
На основании этих данных можно было ожидать, что при взаимодействии сульфохлоридов с димедоном в щелочной среде образуются О-производные енола димедона — эфиры сульфокислот, что и подтвердилось:



Соединения этого ряда могут представить интерес как средства борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, так как содержат структурные фрагменты активных инсектицидов-акарицидов-эфиров енола димедона с вышеупомянутыми кислотами — диметилкарбаминовой и диэтилтиофосфорной (препараты „диметан“ и С₂₂₃₇₀)^(1, 2).

Взаимодействие сульфохлоридов (метан-, этан-, бутан-, изобутан-, циклогексан-, бензол-, *n*-хлорбензол-, *n*-нитробензол-, бензил-) с димедоном велось в присутствии различных щелочных реагентов — пиридина, водного раствора едкого натра, погаша в ацетоне, метилата натрия в метаноле, едкого кали в хлороформе.

На примере этансульфохлорида показано, что в случае применения пиридина реакция практически не имеет места; в остальных случаях продукты реакции представляли собою вязкие жидкости или кристаллические вещества, по элементарному составу соответствующие эфирам сульфокислот. Выход сульфозэфира зависел как от природы радикала сульфохлорида, так и от применяемой щелочной среды. В большинстве случаев выходы невысоки и для некоторых сульфозэфи-



R	Выход в % в присутствии				Т. пл. в °С	Т. кип. в °С
	NaOH в воде	K ₂ CO ₃ в ацетоне	NaOCH ₃ в мета- ноле	KOH в хлоро- форме		
CH ₃	—	55—50	—	—	—	145—146 (3 мм)
C ₂ H ₅	15—20	35—50	43,0	58,7	—	160—162 (4 мм)
н-C ₄ H ₉	11,5	29,2	—	—	—	165—166 (3 мм)
изо-C ₄ H ₉	—	31,0	—	—	—	165 (5 мм)
C ₆ H ₁₃	37,0	56,0	—	28,5	—	193—195 (4 мм) с разлож.
C ₆ H ₅	89,3	незнач.	—	—	62	—
п-ClC ₆ H ₄	68,2	—	—	—	76—78	—
п-NO ₂ C ₆ H ₄	18,3	незнач.	0,0	40,0	108—110	—
C ₆ H ₅ CH ₂	незнач.	незнач.	0,0	20,6	полу- жидкий	—

* Определено в сыром продукте (до перегонки).

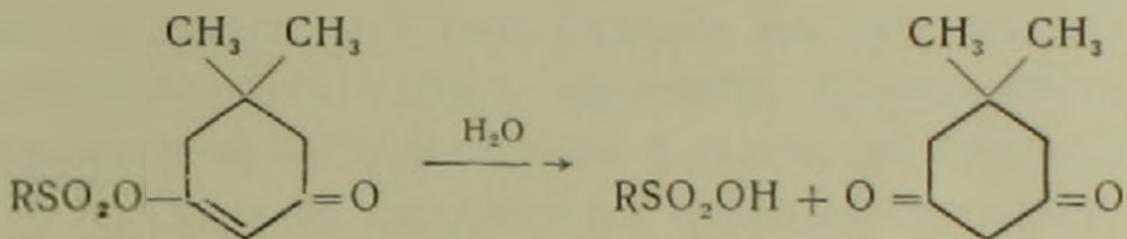
Таблица



n_D^{20}	d_4^{20}	$M R_D$		% элем.		
		найдено	вычислено	элем.	найдено	вычислено
1,4991	1,2434	51,480	51,456	S	15,08	14,68
1,4942	1,1652	56,074	57,880	S	13,58	13,79
1,4917	1,1308	66,640	65,31	S	11,86	12,31
1,4942	1,1401	66,410	65,31	S	12,17	12,31
1,5082*	1,1287*	75,374	72,346	S	11,29*	11,19
—	—	—	—	S	10,77	11,42
—	—	—	—	S	10,16	10,17
—	—	—	—	Cl	11,18	11,29
—	—	—	—	S	9,60	9,84
—	—	—	—	N	4,15	4,31
—	—	—	—	S	10,95	10,88

ров, как эфиров метан- и этансульфокислот, колеблются в довольно широких пределах при практически одинаковых условиях получения, что можно объяснить их большой реакционной способностью (см. прилагаемую таблицу). При стоянии они самопроизвольно распадаются в смолообразное вещество и кристаллический продукт—димедон (охарактеризован элементарным анализом и продуктом конденсации с формалином). Особенно нестойки эфиры метан- и этансульфокислот, которые при перегонке или даже при непродолжительном стоянии при комнатной температуре частично или полностью разлагаются, выделяя димедон. Эфир циклогексансульфокислоты более стоек при хранении, но отгоняется в вакууме с разложением, по-видимому, из-за высокой точки кипения.

Продукты конденсации сульфохлоридов с димедоном подвергаются гидролизу, образуя димедон и соответствующую сульфокислоту, чем и доказывается их строение, как эфиры сульфокислот:



Склонность к гидролизу, в зависимости от кислотного радикала, различна. Так, например, эфир этансульфокислоты легко гидролизуется при нагревании в водном этаноле как в присутствии, так и в отсутствии щелочи, между тем, эфир циклогексансульфокислоты гидролизуется только в присутствии щелочи.

Синтезированные соединения испытываются в АрмНИИЗР в качестве инсектицидов—акарицидов.

Выводы. Изучена реакция димедона с рядом алкан и арилсульфохлоридов в присутствии различных щелочных реагентов. Показано, что при этом образуются O-сульфопроизводные енола димедона—эфиры сульфокислот. Строение этих соединений доказано гидролизом в димедон и соответствующую сульфокислоту.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հ. Տ. ԵՍՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԲՄԲԱՅԱՆ ԵՎ Ն. Ռ. ՓՈՍՏՈՅԱՆ

Սուլֆոխլորիդների փոխազդեցությունը դիմեդոնի հետ

Հայտնի է, որ 5,5-դիմեթիլցիկլոհեքսանդիոն-1,3-ի (դիմեդոն) էնոլառոնները ունակ-
ցիայի մեջ են մտնում էլեկտրոֆիլ կենտրոններ պարունակող միացությունների հետ
(ինչպես օրինակ՝ դիմեթիլկարբամինաթթվի և դիէթիլթիոֆոսֆորական թթվի ընդհանրի-
րիցները, α-բրոմպրոպիոֆենոն, α-բրոմբուտիրոֆենոն) առաջացնելով O-ածանցյալներ:
Այդ տվյալների հիման վրա կարելի էր պատկերել, որ սուլֆոթթվի ընդհանրիցները՝
սուլֆոքլորիդները, կկոնցենտրան դիմեդոնի հետ հիմնային միջավայրում. նույնպես
առաջացնելով O-ածանցյալներ՝ համապատասխան սուլֆոթթվի էսթրերները. ինչ որ հաս-
տատվեց մեր հետազոտություններով: Այդ միացությունները կարող են հետաքրքրու-
ներկայացնել որպես ինսեկտիցիդներ և ախտիցիդներ:

Ուսումնասիրել ենք դիմեղոնի ռեակցիան սուլֆոթթուների հետևյալ քլորանհիդրիդների հետ. մեթան-, էթան-, րուտան-, իզոբուտան-, ցիկլոհեքսան-, բենզոլ-, պ-քլոր-բենզոլ-, պ-նիտրոբենզոլ- և բենզիլսուլֆոքլորիդներ. տարբեր հիմքերի ներկայությամբ (պիրիդին, K_2CO_3 , $NaOH$, CH_3ONa , KOH):

Պիրիդինի օգտագործման պայքում ռեակցիան դործնականորեն տեղի չի ունենում: Մյուս հիմքերի ներկայությամբ ստացվել են թանձր հեղուկներ կամ բյուրեղային նյութեր. որոնք ձծմրի պարունակությամբ համապատասխանում են սպասվող սուլֆոէսթերներին:

Ստացված սուլֆոէսթերների ելքերը կազմում են 30—90%, նրանք անկայուն միացություններ են, հեշտությամբ հիդրոլիզվում են առաջացնելով դիմեղոն և համապատասխան սուլֆոթթու, որով հաստատվում է նրանց կառուցվածքը որպես սուլֆոթթուների էսթերներ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Г. Гизин, *Chemia*, 8, 205 (1954). ² Г. Гизин, *Chemia*, 9, 221 (1954). ³ Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, *ЖОХ*, 33, 1732 (1963).