

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

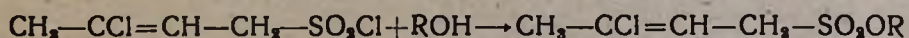
Исследования в области эфиров сульфокислот

Сообщение I. Синтез и акарицидные свойства некоторых эфиров
γ-хлоркротилсульфокислоты

Как известно, среди эфиров ароматических сульфокислот выявлены многочисленные соединения с высокой акарицидной активностью. В отличие от ароматических, эфиры алифатических сульфокислот относительно мало изучены, а об инсектицидных и акарицидных свойствах этих соединений в литературе мы не нашли данных.

Мы поставили себе задачу на примере кислотного остатка γ-хлоркротилсульфокислоты изучить влияние эфирных групп на акарицидные свойства эфиров алифатических сульфокислот.

Эфиры γ-хлоркротилсульфокислоты были получены по обычному способу синтеза сульфозэфиров — взаимодействием ранее описанного γ-хлоркротилсульфохлорида [1] с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии оснований (едкое кали, пиридин):



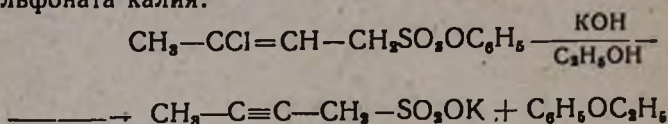
В качестве гидроксилсодержащих соединений были взяты: фенол, гваякол, *o*-нитрофенол, *n*-хлорфенол, β-нафтол, гидрохинон, 8-оксихинолин, 4-метил-7-оксикумарин и этиленхлоргидрин.

Некоторые из этих соединений при взаимодействии с хлорангидридами сульфо- и других кислот образуют эфиры, обладающие активностью против насекомых и клещей. Так, *n*-хлорфениловые эфиры бензол- и *n*-хлорбензолсульфокислот являются известными акарицидами [2]; продукты конденсации этиленхлоргидрина с ароматическими сульфохлоридами — β-хлорэтиловые эфиры сульфокислот предложены в качестве инсектицидов-акарицидов [3]; 0,0-диэтил-0,4-метил-7-кумариловый эфир тиофосфорной кислоты (активное начало препаратов „Потазан“, „Е 838“) обладает высокой инсектицидной и акарицидной активностью [4]; другие, как гваякол, *o*-нитрофенол, 8-оксихинолин, содержат группы, встречающиеся у различных биологически активных веществ.

Полученные нами эфиры γ-хлоркротилсульфокислоты — вязкие жидкости или кристаллические вещества. Все они практически не растворимы в воде, растворяются в обычных органических растворителях, плохо растворяются в трансформаторном и веретенном маслах, чаще всего применяющихся для приготовления концентратов эмульсий ядохимикатов, несколько лучше растворяются в зеленом масле. Химически более подробно изучен фениловый эфир. Это — до

вольно стойкое к гидролизу соединение; при продолжительном нагревании с водой существенному изменению не подвергается; омыляется в 5% растворе едкого натра лишь при нагревании на кипящей водяной бане в течение нескольких часов.

Аналогично реакции фенилового эфира *n*-толуолсульфокислоты с этилатом натрия [5], фениловый эфир γ -хлоркротилсульфокислоты под действием спиртового едкого кали подвергается расщеплению с образованием фенола и продукта дегидрохлорирования γ -хлоркротилсульфоната калия:



При окислении фенилового эфира γ -хлоркротилсульфокислоты с помощью марганцевокислого калия и других окислителей можно было ожидать образования фенилового эфира сульфоуксусной кислоты наряду с уксусной кислотой. Однако, даже в случае разбавленного (5%) водного раствора марганцевокислого калия, взятого в теоретическом количестве, не удалось получить ожидаемых кислот: вещество окислялось до газообразных продуктов, а часть эфира получалась обратно. Аналогичные результаты получены в среде ацетона. Наоборот, к действию азотной кислоты эфир довольно стоек. В случае 20% азотной кислоты, взятой в избытке, заметное изменение происходит лишь после продолжительного нагревания на кипящей водяной бане; и в этом случае среди продуктов окисления не обнаружен эфир сульфоуксусной кислоты; выделено только небольшое количество хинона, образование которого можно объяснить расщеплением эфирной связи и окислением получившегося при этом фенола.

Биологическое изучение синтезированных эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты проводилось, главным образом, в направлении выяснения акарицидных свойств на примере паутинного клещика. В качестве эталона был взят известный акарицид—*n*-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты.

Результаты испытаний показывают, что фениловый и *o*-нитрофениловый эфиры проявляют среднюю акарицидную активность. В случае *o*-метоксифенилового эфира акарицидность несколько увеличивается; *n*-хлорфениловый и 4-метил-7-кумариловый эфиры не уступают эталону. Несколько слабее действует эфир, полученный из 8-оксихинолина. Остальные эфиры проявляют слабую или среднюю активность.

Экспериментальная часть

Синтез эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты. Фениловый, *o*-метокси-, *o*-нитро- и *n*-хлорфениловый эфиры синтезированы в бензоле в присутствии едкого кали, остальные получены с лучшими выходами в присутствии пиридина.

Реакция в бензоле велась, в основном, в условиях, описанных для фениловых эфиров ароматических сульфокислот [6]. К ~5% раствору фенола в бензоле прибавлялось эквимолекулярное количество едкого кали. Смесь нагревалась несколько часов, после чего прибавлялось эквимолекулярное количество γ -хлоркротилсульфохлорида [1]. Реакционная смесь нагревалась 6—8 часов на водяной бане, после чего отфильтровывалась. Фильтрат промывался 5% раствором едкого натра, затем водой, сушился над хлористым кальцием, бензол отгонялся на водяной бане, остаток перегонялся в вакууме. В случае гваякола эфир закристаллизовывался в приемнике; он был перекристаллизован из этанола.

Взаимодействие сульфохлоридов со спиртами и фенолами в присутствии пиридина является одним из наиболее распространенных способов синтеза эфиров сульфокислот, причем либо к охлажденному раствору гидроксильного соединения в пиридине прибавляется сульфохлорид, либо к смеси гидроксильного соединения и сульфохлорида—пиридин. В случае наших эфиров лучшие результаты дает второй вариант.

К охлажденной льдом смеси гидроксилсодержащего соединения и небольшого избытка сульфохлорида (до 20%) прибавлялся 3—4 кратный избыток пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре на двое суток, после чего сливалась в разбавленную соляную кислоту (в воду—в случае 8-оксихинолина). Кристаллические при комнатной температуре сульфозфиры при этом выпадали в виде осадка, который промывался водой и перекристаллизовывался из этанола или метанола. Жидкие сульфозфиры экстрагировались эфиром и после отгонки растворителя перегонялись в вакууме.

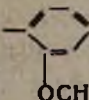
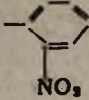
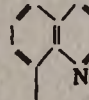
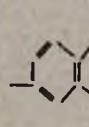
Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

Взаимодействие фенилового эфира γ -хлоркротилсульфокислоты со спиртовым едким кали. К раствору 4 г едкого кали в 25 мл этанола прибавлялось 4 г фенилового эфира. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 10 часов, после чего отфильтровывалась через горячий фильтр. Вес осадка 0,8 г (теоретическое количество KCl в случае полного дегидрохлорирования—1,2 г). Из фильтрата, после охлаждения, выпали бесцветные кристаллы—0,6 г. Вещество при нагревании разлагается не плавясь; содержит следы хлора; найдено %: S 17,25, вычислено для продукта дегидрохлорирования γ -хлоркротилсульфоната калия $C_6H_5O_3SK$ %: S 18,60.

Фильтрат отгонялся на водяной бане для удаления спирта, остаток нейтрализовывался разбавленной соляной кислотой, промывался водой и экстрагировался эфиром; эфирный экстракт после сушки над сернокислым натрием отгонялся на водяной бане. Остаток (~1 г) имел характерный запах фенола. Реакция с пикриновой кислотой проведена в условиях, описанных для фенола [7]. Полученный осадок

Таблица 1

Характеристика эфиров $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{OR}$

№ п/п	R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% S	
							найдено	вычислено*	найдено	вычислено
1		49,3	—	171—172 (8 мм)	1,5330	1,2851	59,53	58,88	12,71	12,98
2		19,4	46—49	207—211 (10 мм)	—	—	—	—	11,40	11,57
3		31,3	—	197—200 (5 мм)	1,5562	1,4069	66,61	65,08	11,14	10,97
4		42,7	—	180—185 (4 мм)	1,5495	1,4035	63,73	63,75	11,48	11,38
5		73,0	55—56	—	—	—	—	—	11,05	10,79
6		70,2	92—93	—	—	—	—	—	15,04	15,42
7		51,1	55—56	—	—	—	—	—	10,45	10,75
8		71,9	129—130	—	—	—	—	—	9,80	9,74
9	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	24,7	—	162—163 (6 мм)	1,4430	1,3620	49,83	48,87	13,58	13,73

* Инкремент для группы SO_2O взят 9,7 на основании данных Уитмора и Ландо [8].

после перекристаллизации из хлороформа плавился при 90—91° (т. пл. пикрата фенозола).

Изучение акарицидных свойств эфиров γ-хлоркротилсульфокислоты. Акарицидные свойства этих эфиров изучались в лабораторно-полевых условиях осенью 1956 года в Аштаракском районе Армянской ССР. Кусты хлопчатника сорта 108 Ф, зараженные паутинным клещиком (*Tetranychus urticae* Koch), опрыскивались водными эмульсиями эфиров, приготовленными разведением водой концентрата эмуль-

сии, которая в случае фенилового, *o*-нитро- и *p*-хлорфенилового, β -хлорэтилового эфиров и эталона (*p*-хлорфениловый эфир бензолсульфокислоты) имела следующий состав: 65% эфира, 20% зеленого масла, 15% эмульгатора ОП—10, а в случае остальных эфиров—12, 60 и 28% соответственно (эти эфиры относительно меньше растворяются в зеленом масле).

Результаты испытаний помещены в таблице 2.

Таблица 2

Акарицидные свойства эфиров γ -хлоркротилсульфокислоты
($R=CH_2-CCl=CH-CH_3$)

№ пп	Строение эфира	Концентрация активного начала в %	Смертность паутинного клещика через 48 часов в %	
			имаго	личинки
1		0,65 0,325	81,8 11,9	58,3 9,4
2		0,12 0,06	70,3 54,3	65,8 66,6
3		0,65 0,325	26,9 20,0	23,0 47,2
4		0,65 0,325	88,1 82,5	77,1 67,9
5		0,12 0,06	34,1 45,3	38,3 40,6
6		0,12 0,06	51,1 59,8	66,6 49,4
7		0,12 0,06	66,6 42,2	78,4 45,8
8		0,12 0,06	87,5 20,1	82,4 18,2
9	$RSO_2OCH_2CH_2Cl$	0,65 0,325	76,0 21,2	16,1 7,7
10	(Эталон)	0,65 0,325	98,2 79,3	95,4 81,5
11	Контроль	—	4,2	0,0

Выводы

1. Синтезирован ряд эфиров γ -хлоркротилсульфоокислоты и изучены некоторые их химические свойства.

2. Показано, что из синтезированных эфиров наиболее активны в качестве акарицидов *n*-хлорфениловый и 4-метил-7-кумариловый эфиры.

Химический институт АН АрмССР

Институт земледелия МСХ АрмССР

Поступило 4 V 1957

Հ. Յ. Մալյան, Գ. Մ. Մարջանյան, Ռ. Մ. Հովհաննիսյան, Ա. Կ. Ուստյան ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՐԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում I: γ -Քլորկրոտիլսուլֆոթթթի մի շարք էսթերների սինթեզը և ակտիցիդային հատկությունները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայտնի է, որ արոմատիկ սուլֆոթթթունների էսթերների շարքում հայտնաբերված են բազմաթիվ միացություններ, որոնք ունեն ակտիցիդային ակտիվություն: Արիֆատիկ սուլֆոթթթունների էսթերներն այդ տեսակետից չեն ուսումնասիրված և ընդհանրապես այդ շարքից նկարագրված են սակավաթիվ ներկայացուցիչներ:

Ներկա աշխատության նպատակն է եղել սինթեզել արիֆատիկ սուլֆոթթթուններից մեկի՝ γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթթվի մի շարք էսթերներ, որոնք պարունակեն հայտնի ինսեկտաֆունգիդների համար բնորոշ ակտիվ խմբեր և ուսումնասիրել նրանց ակտիցիդային հատկությունները:

Առաջներում մեր նկարագրած հեշտ մատչելի γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթթվի հետ հիմքերի ներկայությամբ ֆենոլի, գլայակոլի, օ-նիտրոֆենոլի, պ-քլորֆենոլի, β -նաֆթոլի, հիդրոխինոնի, 8-օքսիխինոլինի, 4-մեթիլ-7-օքսիկումամրինի և էթիլնեքլորֆորմիլի փոխադարձ ներգործությամբ ստացել ենք համապատասխան էսթերները: Այդ էսթերների քիմիական հատկություններն ուսումնասիրել ենք հիմնականում ֆենիլէսթերի օրինակի վրա: Ցույց է տրված, որ սպիրտային կծու կալիումի ազդեցությամբ այդ միացությունը ճեղքվում է, առաջացնելով γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթթվի կալիումական աղի դեհիդրոքլորման պրոդուկտը և ֆենետոլ: 20%-նոց ազոտական թթվով օքսիդացնելիս առաջանում է խինոն, որի գոյացումը կարելի է բացատրել էսթերի ճեղքմամբ և ստացված ֆենոլի օքսիդացումով:

Ստացված γ -քլորկրոտիլսուլֆոթթթվի էսթերների ակտիցիդային հատկությունների նախնական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ հատկապես ակտիվ են պ-քլորֆենիլ- և 4-մեթիլ-7-կումարիլէսթերները:

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, серия ФМЕТ наук, 6, № 5 — 6, 107 (1953).
2. Л. Г. Вольфсон, С. Д. Володкович, Н. Н. Мельников, Труды НИУИФ, 154, 168 (1955).
3. W. D. Harris, H. D. Tate, Ам. пат., 2,485,095; [С. А., 44, 2169 (1950)].
4. Г. Шрадер, Успехи химии, 22, 712 (1953); E. F. Tschernberg, J. Econ. Entomol., 46, 394 (1953).
5. J. Ferns, A. Lapworth, J. Chem. Soc., 101, 279 (1912).
6. R. Otto, Ber., 19, 1832 (1886).
7. O. L. Baril, G. A. Magrath, J. Am. Chem. Soc., 58, 1415 (1936).
8. W. F. Whitmore, E. F. Landau, J. Am. Chem. Soc., 68, 1797 (1946).