

ХИМИЯ

Академик **С. С. НАМЕТКИН**, К. С. БОКАРЕВ и Н. Н. МЕЛЬНИКОВ

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ГАЛОИДГИДРОХИНОНОВ
И ГАЛОИДПИРОКАТЕХИНОВ**

Многочисленными работами ряда исследователей показано, что арил- и алкилфенолы обладают весьма высокой фунгисидной и бактерицидной активностью. Некоторые из них нашли практическое применение в качестве антисептиков, фунгисидов и дезинфекционных средств. Аналогичными свойствами обладают аллокси- и арилоксифенолы, которые, однако, исследованы менее подробно.

Как известно, при введении в молекулу алкилфенола галоидов (за исключением фтора) бактерицидная и фунгисидная активность резко возрастает, особенно по отношению к кислотоустойчивым микроорганизмам. Следует отметить, что токсичность для теплокровных животных при этом падает. Алкилхлорфенолы значительно менее токсичны, чем алкилфенолы ⁽¹⁾.

Интересно было проследить, как влияет на фунгисидные и бактерицидные свойства введение галоида в молекулу аллоксифенолов, которые в литературе описаны в весьма малом числе. Нами был предпринят синтез различных аллоксигалоид- и аллоксидигалоидфенолов, в первую очередь производных гидрохинона и пирокатехина.

Хлорирование эфиров гидрохинона производилось хлористым сульфурилом или хлором в хлороформе. Хлорирование хлористым сульфурилом дает более чистые продукты и с лучшими выходами.

Бромирование проводилось также в хлороформе. По правилам замещения в бензольном ядре в нашем случае главным продуктом реакции должен быть 4-аллокси-2-галоидфенол.

Из эфиров пирокатехина в аналогичных условиях получены 4,5-дихлор- и 4,5-дibромпроизводные. Галоидирование недостаточным количеством хлористого сульфурила или брома дает трудно разделимую обычными методами смесь изомеров. Все синтезированные нами соединения, за исключением первых представителей ряда, в литературе не описаны. Синтезированные соединения и их свойства приведены в табл. 1—4, 294—296.

Поступило
11 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Klarman, L. W. Gatyas and W. A. Sternop, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 3397 (1931); 54, 298 (1932); 54, 1204 (1932).

4-аллокси-2-хлорфенолы

Таблица 1

Формула исходного фенола	Взято, SO_3Cl_2 , г			Получено хлорфенола			Т. кип.			d_4^{20}	n	Анализ		
	CHCl_3 , г	CHCl_3 , г	г	%	г	%	т. кип.	т. кип.	г			навеска	попло мл $0,1\text{N}$ AgNO_3	найд. %, хлора
$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	62	Xлорид хло- ром до при- веса 35,5 г	150	50,7	64,1	97—103°/40 ММ	—	—	—	0,1404	8,91	22,50	22,36	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	69	74	150	65	75,3	117—118°/40 ММ	—	—	—	0,1424	9,01	22,42	22,42	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	76	74	150	78	83,5	120—122°/40 ММ	1,2392	1,5451	0,4285	7,38	20,35	20,54		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	83	74	150	85,4	84,9	136—138°/40 ММ	1,4932	1,5391	0,0863	4,57	18,80	19,00		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	72	59,4	150	77,6	86,4	144—146°/40 ММ	1,4638	1,5328	0,0883	4,71	18,90			

4-аллокси-2-бромфенолы

Таблица 2

Формула исходного фенола	Взято, SO_3Br , г			Получено бромфенола			Т. кип.			d_4^{20}	n	Анализ			
	CHCl_3 , г	CHCl_3 , г	г	%	г	%	т. кип.	т. кип.	г			навеска	попло мл $0,1\text{N}$ AgNO_3	найд. %, брома	вычисл. %, брома
$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	62	80	150	92	90,6	45° (из бензина т. кип. 100— 125°)	—	—	—	—	—	0,1424	9,42	39,44	39,34
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	41,4	48	150	59,2	89,7	137—140°/40 ММ	1,5013	1,5708	0,1478	6,83	36,92	36,82			
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	45,6	48	150	61,2	88,3	—	1,4546	1,5126	0,1352	6,88	36,86				
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	49,8	48	150	65,6	89,2	—	1,458—160°/40 ММ	1,3782	1,5499	0,1635	7,09	34,65	34,58		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$	54	48	150	70,2	90,4	—	164—167°/40 ММ	1,3487	1,5420	0,1208	4,91	32,46	32,60		

Таблица 3

2-аллокси-4,5-дихлорфенолы

Формула исходного фенола	Б3АТ0 SO_3C_2^+ , г	Б3АТ0 CHCl_3 , г	Получено дихлорфенола %	Раствори- тель для перекрист.	Т. пн.	Т. кип.	d_4^{20}	n	Анализ		
									навеска, г	порошо- м.к. N AgNO_3	найд. %, хлора
<chem>Oc1ccccc1OC(=O)C2=CC=C(O)C(C)=C2</chem>	62	148,5	150	76,6	79,4	Бензин (100— 125°)	72°	140—150°/40 ММ	—	0,0762	14,88 7,87
<chem>Oc1ccccc1OC(=O)C2=CC=C(O)C(C)=C2</chem>	69	148,5	150	84	81,1	То же	71°	—	—	0,0647	8,00 6,26
<chem>Oc1ccccc1OC(=O)C2=CC=C(O)C(C)=C2</chem>	66	129,0	150	69	72,3	• •	37°	—	—	0,0840 0,0836	7,67 7,76
<chem>Oc1ccccc1OC(=O)C2=CC=C(O)C(C)=C2</chem>	55	98,3	150	71,4	91,5	• •	48°	164—174°/40 ММ	—	—	19,06 16,12
<chem>Oc1ccccc1OC(=O)C2=CC=C(O)C(C)=C2</chem>	52	86,4	150	60,2	83,2	• •	—	162—165°/40 ММ	1,1631	1,5267 0,0577	4,29 4,59

Таблица 4

2-Алкокси-4,5-дигалогенфенолы

Формула исходного фенола	Б3ато фенола, г	Б3ато CHCl ₃ , г	Получено дигалогенфенола	Раство- ритель для пере- крист.	Т. пл.	Т. кип.	d_4^{20}	n	Анализ	
									%	брюма
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	41,4	116,8	150	91	96,6	92° (100— 125°)	—	—	0,4466 0,1577	10,37 11,15
<chem>Oc1ccc(OCC2=CC=C2)cc1</chem>	41,4	96	150	87	97	97° То же	—	—	0,0946 0,1091	6,40 7,40
<chem>Oc1ccc(OCC(C)C)cc1</chem>	45,6	96	150	90	96,7	66° " "	—	—	0,0676 0,1184	4,35 7,62
<chem>Oc1ccc(OCC(C)C)cc1</chem>	49,8	96	150	97	99	52° " "	—	—	0,1008 0,1219	6,24 7,52
<chem>Oc1ccc(OCC(C)C)cc1</chem>	54	96	150	86,3	85,1	— 202—204°/40 mm	1,5941	1,5664 0,1450	9,85 8,55	47,00 47,13



Рис. 4. Дебаеграмма фазы Q (λ — Fe)

К статье В. Я. Немцовой, Л. Ч. Радушкевич, В. М. Лукьянович и К. В. Чмутова, стр. 297

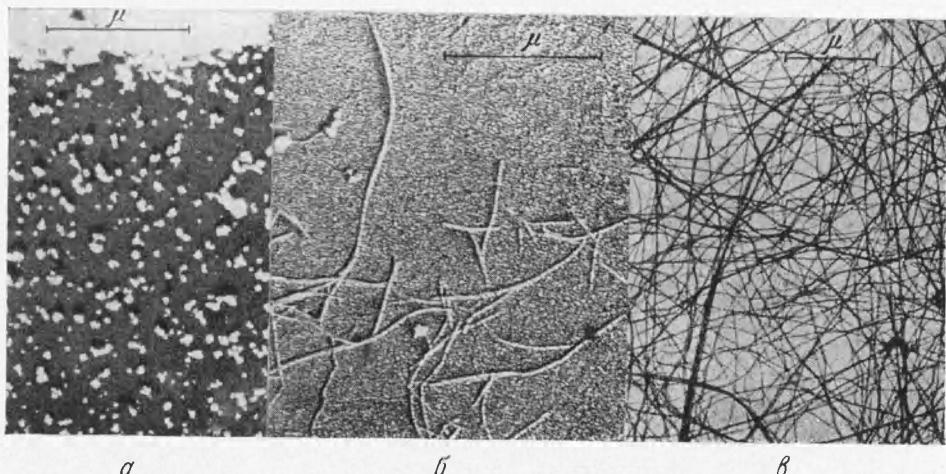


Рис. 1. α — свежеприготовленный золь V_2O_5 , подтенен золотом; β — золь V_2O_5 , имеющий возраст 5 суток, подтенен золотом; γ — 3-летний золь V_2O_5

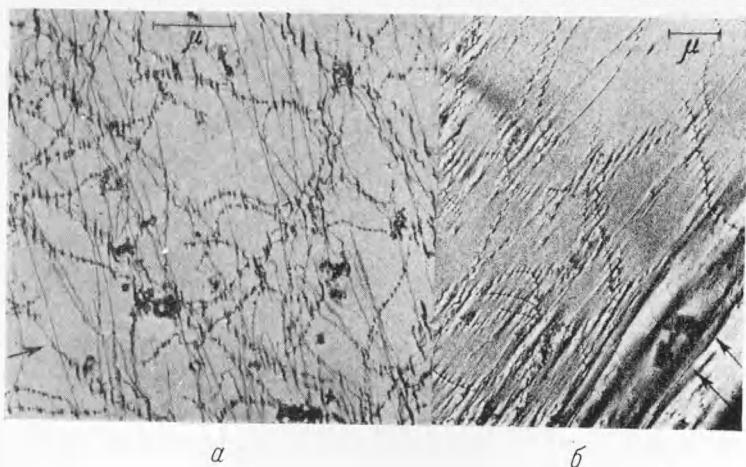


Рис. 4. α — 3-летний золь V_2O_5 на порванной и сморщенной подложке; β — 3-летний золь на порванной пленке, подтененный золотом