

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

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ГАЛОИДГИДРОКИНОНОВ 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 алкокси- 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 (<sup>1</sup>).

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

Хлорирование эфиров гидрохинона производилось хлористым сульфуром или хлором в хлороформе. Хлорирование хлористым сульфуром 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-алкокси-2-галоидфенол.

Из эфиров пирокатехина в аналогичных условиях получены 4,5-дихлор- и 4,5-дибромпроизводные. Галоидирование недостаточным количеством хлористого сульфурида или брома дает трудно делимую 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

<sup>1</sup> E. Klarman, L. W. Gatyas and W. A. Sternon, Journ. Am. Chem. Soc., **53**, 3397 (1931); **54**, 298 (1932); **54**, 1204 (1932).

4-алкокси-2-хлорфенолы

Таблица 1

Формула исходного фенола	Взято Фенола, г	Взято, SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , г	Взято CHCl <sub>3</sub> , мл	Получено хлорфенола		Т. кип.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n	Анализ			
				г	%				навеска г	пошло 0,1 N AgNO <sub>3</sub> мл	найд. % хлора	вычисл. % хлора
	62	Хлорир. хлором до при- веса 35,5 г	150	50,7	64,1	97—103°/40 мм	—	—	0,1404 0,1424	8,91 9,01	22,50 22,42	22,36
	69	74	150	65	75,3	117—118°/40 мм	1,2392	1,5451	0,1285 0,0781	7,38 4,50	20,35 20,41	20,54
	76	74	150	78	83,5	120—122°/40 мм	1,1932	1,5391	0,0863 0,0883	4,57 4,71	18,80 18,90	19,00
	83	74	150	85,1	84,9	136—138°/40 мм	1,1638	1,5328	0,1069 0,1246	5,22 6,16	17,30 17,52	17,67
	72	59,4	150	77,6	86,4	144—146°/40 мм	1,1422	1,5272	0,1130 0,1079	5,23 5,10	16,40 16,75	16,52

4-алкокси-2-бромфенолы

Таблица 2

Формула исходного фенола	Взято фенола, г	Взято брома, г	Взято $\text{CHCl}_3$ , мл	Получено бромфенола		Т. пл.	Т. кип.	$d_4^{20}$	n	Анализ			
				г	%					навеска г	пошло мл 0,1 N $\text{AgNO}_3$	найд. % брома	вычисл. % брома
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	62	80	150	92	90,6	45° (из бензина Т. кип. 100— 125°)	113—115°/40 мм	—	—	0,1924 0,1145	9,42 5,62	39,11 39,20	39,34
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	41,4	48	150	59,2	89,7	—	137—140°/40 мм	1,5013	1,5708	0,1478 0,1352	6,83 6,88	36,92 36,86	36,82
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	45,6	48	150	61,2	88,3	—	151—154°/40 мм	1,4546	1,5126	0,1635 0,1330	7,09 5,74	34,65 34,50	34,58
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	49,8	48	150	65,6	89,2	—	158—160°/40 мм	1,3782	1,5499	0,1208 0,1380	4,91 5,62	32,46 32,51	32,60
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	54	48	150	70,2	90,4	—	164—167°/40 мм	1,3187	1,5420	0,1252 0,1411	4,81 5,43	30,71 30,77	40,84

## 2-алкокси-4,5-дихлорфенолы

Формула исходного фенола	Взято фенола, г	Взято $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , г	Взято $\text{CHCl}_3$ , мл	Получено дихлорфенола		Растворитель для перекристал.	Т. пла.	Т. кип.	$d_4^{20}$	n	Анализ			
				г	%						навеска, г	пошло $\text{O},1\text{N AgNO}_3$	найд. % хлора	вычисл. % хлора
	62	148,5	150	76,6	79,4	Бензин (100—125°)	72°	140—150°/40 мм	—	—	0,1140 0,0762	11,88 7,87	36,96 36,60	36,74
	69	148,5	150	84	81,1	То же	71°	—	—	—	0,0832 0,0647	8,00 6,26	34,08 34,21	34,25
	66	129,0	150	69	72,3	• •	37°	—	—	—	0,0840 0,0856	7,67 7,76	32,35 32,12	32,08
	55	98,3	150	71,1	91,5	• •	48°	164—174°/40 мм	—	—	0,2226 0,1896	19,06 16,12	30,35 30,15	30,16
	52	86,1	150	60,2	83,2	• •	—	162—165°/40 мм	1,1631	1,5267	0,0538 0,0577	4,29 4,59	28,31 28,25	28,46

Таблица 4

## 2-алкокси-4,5-дибромфенолы

Формула исходного фенола	Взято фенола, г	Взято $\text{Br}_2$ , г	Взято $\text{CHCl}_3$ , мл	Получено дибромфенола		Растворитель для перекристал.	Т. пл.	Т. кип.	$d_4^{20}$	n	Анализ			
				г	%						навеска, г	пошло мл 0,1 N $\text{AgNO}_3$	найд. % брома	вычисл. % брома
	44,4	116,8	150	91	96,6	Бензин (100—125°)	92°	—	—	—	0,1466 0,1577	10,37 11,15	56,51 56,48	56,69
	44,4	96	150	87	97	То же	97°	—	—	—	0,0946 0,1091	6,40 7,40	54,11 54,21	54,00
	45,6	96	150	90	96,7	" "	66°	—	—	—	0,0676 0,1184	4,35 7,62	51,35 51,42	51,56
	49,8	96	150	97	99	" "	52°	—	—	—	0,1008 0,1219	6,24 7,52	49,45 49,28	49,32
	54	96	150	86,3	85,1	" "	—	202—204°/40 мм	1,5941	1,5664	0,1675 0,1450	9,85 8,55	47,00 47,13	47,25



Рис. 4. Дебасграмма фазы Q ( $\lambda$  — Fe)

К статье В. В. Немцовой, Л. В. Радужкевич, В. М. Лукьянович  
и К. В. Чмутова, стр. 297

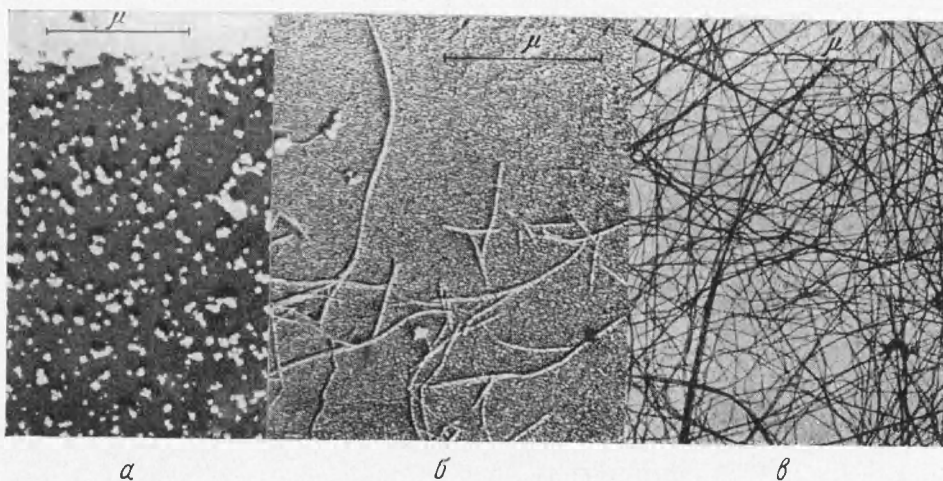


Рис. 1. а — свежеприготовленный золь  $V_2O_5$ , подтенен золотом; б — золь  $V_2O_5$ , имеющий возраст 5 суток, подтенен золотом; в — 3-летний золь  $V_2O_5$

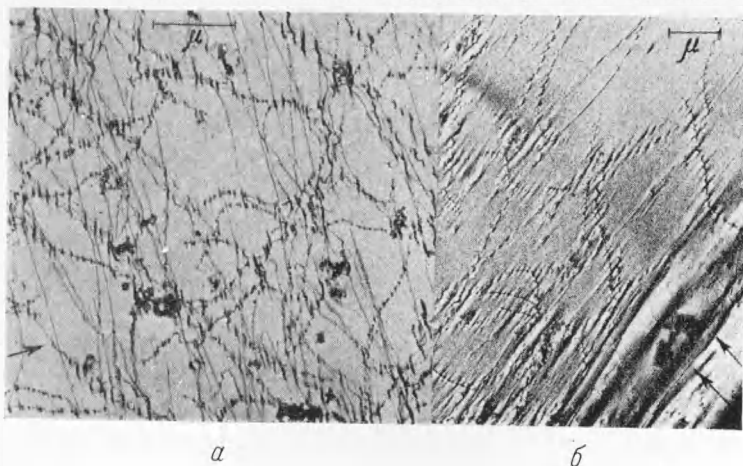


Рис. 4. а — 3-летний золь  $V_2O_5$  на порванной и сморщенной подложке; б — 3-летний золь на порванной пленке, подтененный золотом