СИНТЕЗ 1-ТИОЛПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

А.Г.Махсумов, Н.Мадиханов, И.А.Абдугафуров

Фенол алмашган 1-бромпропаргил эфирлари билан натрий гидросульфид орасидаги реакция амалга оширилди. Натижада фенол алмашган 1-тиолпропаргилли ҳосиласи олинди. Олинган моддаларнинг тузилиши ИК- ва ПМР- спектроскопия усуллари ёрдамида исботланди.

Калит сўзлар: *фенолпропаргил эфири, 1-бромпропаргил эфири, 1-меркаптопропаргил эфири.*

Осуществлена реакция взаимодействия 1-бромпропаргилового эфира замещенных фенолов с гидросульфидом натрия, в результате которой получены 1-тиолпропаргиловые эфиры производных фенолов. Строение полученных соединений доказано методами ИК- и ПМР- спектроскопией.

Ключевые слова: *фенолпропаргиловые эфиры, 1-бромпропаргиловый эфир, 1-меркаптопропаргиловый эфир.*

The article contains information about the reaction interaction of 1-bromineproparghile ethor of sublituted phenols with sodium hydrosulfide is carried out. As a result we received 1-thyolproparghule ether of phenol derivatives. The structure of final combination is proved with spectral methods IR end PMR.

Key words: *phenolproparghile ether, 1-bromproparghile ether, 1-theolroporgila ethers, 1-mercuptoproparghile ether.*

Химия серосодержащих органических соединений развивается быстрыми темпами, как и в других разделах органической химии.

Представление о тиолах ассоциируется с отвратительно пахнущими веществами. Однако в живом организме, соединения, содержащие группу – SH, начиная от глутатиона и цистеина играют чрезвычайно важную роль. При дальнейшем развитии исследований перспектива применения тиолов в качестве сырья для производства полимеров, пластификаторов или моющих веществ вполне реальна [1].

Широко распространенным способом получения алкантиолов является взаимодействие гидросульфидов щелочных металлов с алкилгалогенидами [2,3]. Во избежание образования диалкилсульфидов вследствие установления характерного для гидросульфидов равновесия

$$NaHS \overset{H_2S}{\rightleftharpoons} Na_2S + H_2S$$

приходится проводить реакцию в безводном растворителе (например, этиловом спирте).

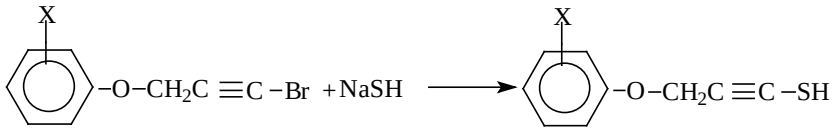
Тиоацетилены получают взаимодействием ацетиленидов металлов с серой и последующей заменой металла на водород:

$$R - C \equiv C - M + S_8 \rightarrow R - C \equiv C - S - M \rightarrow R - C \equiv C - M$$

где, M=Li, Na

В связи с этим, в целях развития систематических исследований по синтезу и поиску полезных свойств производных пропаргиловых эфиров рассмотрен вопрос синтеза и превращения 1-тиолпропаргиловых эфиров замещенных фенолов.

1-Тиолпропаргиловый эфир замещенных фенолов синтезирован взаимодействием 1-бромпропаргилового эфира с сухим кристаллическим NaSH в смеси ДМСО и абсолютным этиловым спиртом в атмосфере сухого азота по схеме:



где, X =4-Cl(I), 2,4-Cl_2(II), 2,4, 6-Cl_3(III), 4-Br(IV), 2,4-Br_2(V), 2,4,6-Br_3(VI).

Физико-химические характеристики продуктов приведены в таблице.

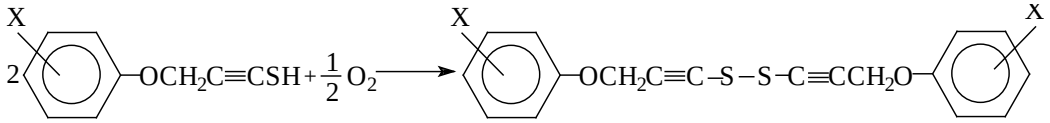
А.Г.Махсумов *– Низомий номидаги ТДПУ кимё ва уни ўқитиш методикаси кафедраси профессори, кимё фанлари доктори;*
Н.Мадиханов *– Андижон қишлоқ хўжалиги институти педагогика ва табиий фанлар кафедраси профессори, кимё фанлари доктори;*
И.А.Абдугафуров *– АДУ умумий кимё кафедраси профессори, кимё фанлари доктори.*

Индивидуальность полученных соединений установлена методом ТСХ, состав-элементным анализом, а строение подтверждено ПМР- и ИК – спектроскопии.

В спектре ПМР спектре 2,4,6- триххлорфенокси пропин – 1– тиол – 1 в сильном поле 2,28 м.д. расположен сигнал протона-SH группы, примыкающей к (-OCH_2-C≡C-) группировке, т.е., сигнал протонов 4,84 м.д. в виде синглета. В слабом поле обнаружен мультиплет протонов фенильной группы 7,8 м.д.

В ИК-спектре 2,4,6-трихлорфеноксипропин-1-тиола-1, наблюдается очень слабые полосы поглощения в области 2570$см^{-1}$, характеризующие наличие тиольных групп, а полоса поглощения в области 2230$см^{-1}$ характерна для –С ≡ С - связи.

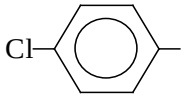
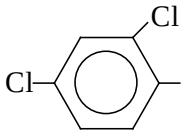
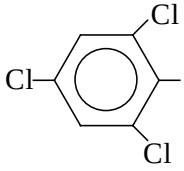
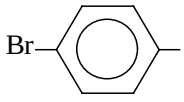
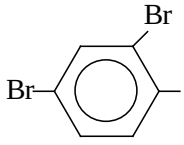
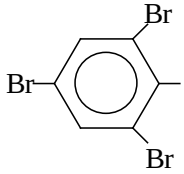
Следует отметить, что тиолы пропаргиловых эфиров замещенных фенолов при стоянии (30 час) самопроизвольно димеризуются в дисульфиды:



Это явление, по-видимому, можно объяснить тем, что прежде всего происходит распад тиола с образованием тиолят-аниона, который далее путем передачи одного электрона кислороду образует тиильный радикал, последний, димеризуясь, дает дисульфид [4.98].

Физико-химические характеристики 1-тиопропаргиловые эфиры производных фенолов

$$R-OCH_2C\equiv CSH$$

№ Веще-ство	R	Выход, %	Т.пл °С	Спектры				
				ИК - $см^{-1}$		ПМР- б, м.д.		
				-SH	-С ≡ С-	-SH	OCH_2	Ph
I		93	38-39	2566	2243	2,14	4,76	6,5-7,2
II		86	73-74	2578	2238	2,09	4,81	6,99-7,45
III		90	84	2570	2230	2,28	4,84	7,8
IV		98	39-40	2550	2235	2,08	4,69	6,6-7,1
V		74	46-47	2565	2240	2,0	4,72	6,75-7,50
VI		86	73-74	2560	2235	2,2	4,87	7,7

Таким образом, осуществлена реакция взаимодействия 1-бромпропаргилового эфира замещенных фенолов с гидросульфидом натрия, в результате получены 1-тиолпропаргиловые эфиры производных фенолов. Строение конечных продуктов доказано спектральными (ИК- и ПМР-, спектроскопии) методами.

Экспериментальная часть

1-Меркаптопропаргиловый эфир п-бромфенола. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой помещают 2,45 г (0,005 моля) 1-бромпропаргиловый эфир п-бромфенола и 30 мл абсолютного этилового спирта. Затем при атмосфере азота к раствору добавляют 0,28г (0,005 моля) кристаллического гидросульфида натрия в сухом ДМСО (30 мл) при температуре 30 °С. Смесь при перемешивании выдерживают в течение 2 часов при температуре 60 °С. Затем содержимое колбы переносят в делительную воронку, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Вытяжку объединяют, слегка подкисляют 5% ным раствором соляной кислоты, сушат над $MgSO_4$ и выпаривают эфир. Продукт представляет собой кристаллы светло-коричневого цвета с т.пл. 39-41°С. Выход 1,20г (98% от теорет). ИК-спектр: 2550(-SH), 2235(-C≡C-), спектр ПМР(м.д.): 2,08(1H-SH), 4,69 (2H,-OCH_2-), 6,6-7,1(4H,ароматические)

Найдено, %: С 44,21, 44,18; Н 2,74, 2,77; S 13,02, 1309, C_9H_7 BrOS. Вычислено % : С 44,44; Н 2,87, S 13,17.

В аналогичных условиях по вышеописанной методике получены другие 1-меркаптопропаргиловые эфиры замещенных фенолов.

Литература:

1. Пахнущее вещество / Технический словарь. Т.6. // http://www/aio8.org/index.php/term/6-texnicheskiij-slovar-tom-vi,15416-pahnushee-veshestvo.xhtml

2. Васильцов А.М., Трофимов Б.А., Амосова С.В. Синтез тиолов из алкилгалогенидов и гидросульфида натрия в диметилсульфоксиде // Журнал органической химии.-1983.- т. XIX, вып.6.- С.1339-1340.

3. Пат США № 2707714. / Пропаргиловый сульфид и меркаптаны и процесс их приготовления И.В.Конклин.

4. Сигеру ОАЭ. Химия органических соединений серы.- М.: Химия, 1975

2015 йил 6 мартда қабул қилинган

(Тақризчи: доц. М.Юсупов)