СИНТЕЗ ИЗОТИОЦИАНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

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

Мақолада алмашган феноллрнинг γ-галоид пропаргилли эфирларини ишқорий металларнинг роданидлари орасидаги конденсацияланиш реакцияси натижалари келтирилган. Бунда асосан пропаргил эфирларининг изотиоцианатли бирикмалари олинган. Синтез қилинган моддаларнинг тузилиши спектрал анализ ёрдамида исботланган.

Калит сўзлар: *алмашган феноллар, пропаргил эфири, роданид, тиоцианат, изотиоцианат.*

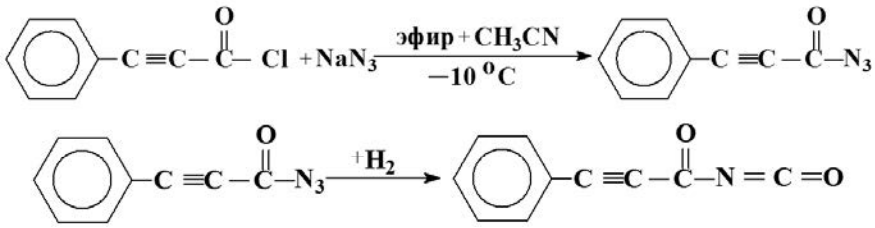
В статье приводятся результаты реакции конденсацией γ-галоид пропаргиловых эфиров замещенных фенолов с роданидами щелочных металлов. Получены преимущественно изотиоцианатные соединения пропаргилового эфира. Строение синтезированных соединений доказано спектральным анализом.

Ключевые слова: *замещенные фенолы, пропаргиловые эфиры, роданид, тиоцианат, изотиоцианат.*

The article contains the results of reactions of condensated γ-haloid proparghil ethers of mixed phenol with rhodanids of metal. Izotiocianat mixture of proparghil ehtir has has been received. Structure of synthezised combinations has been proved by means of spectral analysis.

Key words: *substituted phenols, proparghyl etehers, rhodonydes, tiocyanat, isotiocyanat*

В литературе отсутствуют сведения о синтезе изотиоцианатных или изоцианатных производных ацетиленовых соединений. В работе [1] сообщалось о получении фенилэтинилизоцианатов по схеме:



Органические тиоцианаты как реакционноспособные соединения находят широкое применение и являются промежуточными продуктами при синтезе многих органических соединений.

Впервые сделана попытка синтеза изотиоцианатных соединений реакцией γ- галоид пропаргилового эфира [2,3] с роданидами щелочных металлов в присутствии смеси спирт-эфира(ацетон) в качестве растворителя [4] :

$$ROCH_2C\equiv C\ X + MSCN \longrightarrow ROCH_2C\equiv CNCS + ROCH_2C\equiv CSCN$$

где: R – замещенные фенила. X= Br, J; M= Na, K.

Вопрос о причинах преимущественного образования изотиоцианатных или тиоцианатных соединений в литературе освещен недостаточно.

Преимущественное образование изоцинатных соединений пропарги-лового эфира по сравнению с тиоционатными соединениями пропаргиловых эфиров, по видимому, связано с тем, что тиоцианатному иону вследствии мезомерии − S−C≡N ↔ − N− C=S, энергетически более выгодно образовывать изотиоцианатные соединения пропаргилового эфира. Это объясняется энергией образования связи C− N равная 67,7 ккал/моль, C− S связи 62 ккал/моль, а электроотрицательность серы − 2,5; азота 3,0 по Полингу.

Кроме того, в литературе имеются данные о том, что частично образовавшиеся при S_N реакции тиоционатные соединения под влиянием температуры полярного растворителя, перегруппируются в изотиоцианатные соединения [5,6].

При температуре 40− 60 °C удалось синтезировать смесь изомерных продуктов: преимущественно γ − изотиоцианаты пропаргиловых эфиров, а так же незначительное количество γ − тиоцианат пропаргилового эфира.

В результате многочисленных опытов установлено, что γ –бром пропаргилового эфира по сравнению с γ -йод пропаргилового эфира даёт несколько более высокие выходы продуктов замещения и конденсация осуществляется быстрее. Из числа испытанных роданидов металлов наилучшие результаты дают роданиды натрия и калия.

Оптимальными условиями реакции замещения галоида на родановую группу являются температура 55-65 ° C, длительность 1,5-3,5 часа, растворитель-смесь равных объемов ацетона(эфира)- спирта в соотношении 1:1. У изоцианатных производных пропаргиловых эфиров, представляющих новый тип своеобразных органических соединений, были подробно исследованы их ИК-, ЯМР ^{13}C- и ПМР-спектры.

В ИК-спектрах всех соединений имеются две характерные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям –C≡C–N=C=S групп в области

И.А.Абдугафуров *– АДУ умумий кимё кафедраси профессори, кимё фанлари доктори;*
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 мудири, кимё фанлари доктори, профессор.*

2100-2187 см$^{-1}$, полоса поглощения в области 2175-2145 см$^{-1}$ харак-теризует валентные колебания –C≡C–S–C≡N групп. Слабая полоса погло-щения в области 2235-2220 см$^{-1}$ показывает наличие дизамещенной –C ≡C– связи, что свидетельствует о том, что наряду с образованием изотиоцианатных производных также присутствуют тиоцианатные производные пропаргиловых эфиров в продуктах реакции.

В ЯМР ^{13}C-спектрах продуктов реакции имеются два характерных ^{13}C-сигнала в области δ=135,5 м.д. и 109 м.д., что свидетельствует о наличии изотиоцианатных групп.

Результаты исследований И К-, ЯМР ^{13}C- и ПМР-спектроскопическими методами показали, что при взаимодействии галогензамещенных ароматических пропаргиловых эфиров с иоцианатами щелочных металлов преимущественно образуются γ-изотиоцианатные производные пропаргиловых эфиров в зависимости от строения исходных продуктов реакции.

Следует отметить, что, возможно, между группами −C≡C− и −N=C=S имеется небольшой эффект взаимодействия. Он выражается в увеличении доли полярной структуры R−C≡C− N^+ ≡ C−S^- и двоесвязанности азота и в небольшом смещении полос валентных колебаний групп −C≡C− и −N=C=S в более длинноволновую область.

ИК-спектры 1-изотиоцианатпропаргильных и бромпропаргилэфирпроизводных фенола очень сходны между собой. Например, ИК-спектр γ-бром пропаргилового эфира парахлорфенола имеет интенсивную полосу поглощения в области 2090 см$^{-1}$. Как видно, у изотиоцианатных соединений она смещена на 241 см$^{-1}$, тогда как у тиоцианатных пропаргилового эфира парахлорфенола дает смещение на 55 см$^{-1}$ (см.табл.)

Таблица

Некоторые сравнительные данные ИК- и ПМР-спектры γ–бром и тиоизоцианат пропаргиловых эфиров

	Исходные соединение	Конечные продукты	ИК-спектр, см$^{-1}$				ПМР-спектр, м.д.
			−C≡CBr	C−O−C	−C≡C−N=C=S	OCH_2	OCH_2
I	$ROCH_2C≡CBr$	$R^1OCH_2C≡C−N=C=S$	2231	1244	2090	1254	4,73
II	$ROCH_2C≡CBr$	$R^1OCH_2C≡C−N=C=S$	2238	1244	2095	1250	4,67
III	$ROCH_2C≡CBr$	$R^1OCH_2C≡C−N=C=S$	2229	1241	2087	1248	4,67
IV	$ROCH_2C≡CBr$	$R^1OCH_2C≡C−N=C=S$	2237	1233	2097	1250	4,68
V	$ROCH_2C≡CBr$	$R^1OCH_2C≡C−N=C=S$	2225	1231	2100	1255	4,68

R= R^1= 4-Cl-Ph-(I), R= R^1= 2,4,6-Cl_3-Ph-(II), R= R^1= 2,4,5-Cl_3-Ph-(III), R= R^1= 2,4,6-Br_3-Ph-(IV), R= R^1= 2,4,6-J-Ph-(V),

При сравнении ПМР-спектров пропаргилового эфира 2,4,6-трихлор фенола и γ-изотиоцианат пропаргилового эфира 2,4,6-трихлорфенола, видно, что сигнал протона С-Н находится в области 2,4 м.д., но в γ -замещенных эфирах (≡C−J, Br и –N=C=S) сигнал в этой области полностью отсутствует. Анализ ПМР-спектров γ-бром и γ-изоцианата пропаргилового эфира показывает, что сигнал протонов -O-CH_2-группы γ-бром пропаргилового эфира парахлорфенола находится в области 4,3 м.д., а у γ-изотиоцианата пропаргилового эфира он смещен в более слабое поле и находится в области 5,8м.д. Это, по-видимому, обусловлено различным индуктивным эффектом. γ-Бром и γ-изотиоцианат групп пропаргилового эфира парахлорфенола подтверждает предположение о селективном замещении брома изотиоцианатной группой в γ-положении.

С целью доказательства наличия изотиоцианатной группы в соединении проведена качественная реакция с аммиачным раствором азотнокислого серебра в спирте. В результате образования сульфида серебра последний сразу выпадает в осадок. В случае тиоцианатной (родановой) перегруппировки (-S-C≡N) образование сульфида серебра не наблюдается [7].

Высокая реакционная способность γ-изотиоцианата пропаргилового эфира, обусловленная наличием (–N=C=S) групп, открывает широкие возможности для синтеза на их основе разнообразных соединений с полезными свойствами.

Таким образом, конденсацией γ-галоид пропаргиловых эфиров замещенных фенолов с роданидами щелочных металлов получены преимущественно изотиоцианатные соединения пропаргилового эфира. Строение синтезированных соединений доказано спектроскопическими методами.

Литература:

1. Boyer J.H., Selvarajan R. α,β−Dicyanostilbene from Phenylethynyl Azide and from Phenylethinyl Isocyanate. // I.Am.Chem.Soc.,1969,vol.91, №22, pp.6122-6126.

2. Гапуров А., Абидов У.А., Махсумов А.Г., Мадиханов Н. Некоторые превращения пропаргиловых эфиров производных фенолов. Докл. IV Всесоюзной конф.по химии ацетилена. Алма-ата.1972.т1, с.147-152.

3. Мадиханов Н., Махсумов А.Г., Абдугафуров И.А. Получение производных галоидацетиленов.- Научный вестник НамГУ.- 2004.- №2.- С.51-52.

4. Авторское свидетельство 239945 (СССР). Способ получения γ-тиоизоцианат пропаргиловых эфиров замещенных фенолов / А.Г.Махсумов и И.Иброхимов.

5. Муравьева К.И., Сычева Т.П. Синтез в ряду ароматических производных тиомочевины. // Журн. общ.химии.-1956.- т.16.- С.893-903.

6.Takamizawa A., Hirai K., Matsul K. Studes of che Pirimidine Derivatives. XXV.The Reaction of Alkokcycarbonylthiocyanates an Related Compound with the Sodiium Salt of triamine Bull. Chem.Soc. Japan, 1963, vol.36, N9, pp.1214-1223.

7. Губен-Вейль. Эфиры изотиоцианową кислоты. Качественные реакции. В кн. Методы органической химии. т.2. - М.: Химия, 1967

2014 йил 22 сентябрда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.н. Ю.Исаев)