

УДК 547.26'11+547.279.1

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
1,1-БИС-(ГИДРОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛТИО)-1-АРИЛЭТАНОВ**

С.А.Сардарова, С.Ф.Османова Ф.А.Мамедов, Ш.Я.Гамидова

*Институт Химии Присадок им. акад. А.М.Кулиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1029, Баку, Бейюкиорское шоссе, квартал 2062; e-mail: sabiya17@mail.ru*

Синтезированы и исследованы 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтаны. Этерификацией последних алифатическими спиртами получены не описанные ранее 1,1-бис-(алкоксикарбонилметилтио)-1-арилэтаны и 1-(алкоксикарбонилметилтио)-1-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтаны. Оптимизированы условия синтеза 1,1-бис-(алкоксикарбонилметилтио)-арилэтанов.

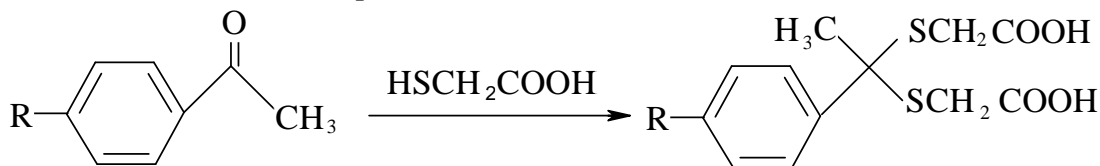
Ключевые слова: ацетофенон, п-замещенные ацетофеноны, спирты, этерификация, 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтаны, 1-(алкокси- карбонилметилтио)-1-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтаны.

Сложные эфиры органических кислот находят самое широкое применение в различных областях промышленности. Они используются как растворители жиров, лаков, красок и полимеров, в качестве синтетических масел, присадок к маслам [1], аналитических реагентов [2] и антисептических средств.

Особый интерес представляют сложные эфиры, содержащие в молекуле различные гетероатомы, такие как азот, сера и другие. В литературе описаны синтезы некоторых 1,1-бис-

(гидрокси- карбонилметилтио)-арилэтанов [3], а также 1,1-бис-(метоксикарбонилметилтио)-1-(п-метоксифенил)этана [4]. Однако систематические исследования в данном направлении не проводились.

Нами с учетом вышеизложенного, реакцией ряда пара-замещенных ацетофенонов с тиогликолевой кислотой, взятых в соотношении 1:2 по методике, описанной в [3], синтезированы новые 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-арилэтаны по схеме:



R= H, -OCH₃, -OH, - Br

Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в спирте, ацетоне и плохо в воде, бензоле, гексане.

Этерификацией синтезированных 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-арил-этанов алифатическими спиртами были получены соответствующие моно- и ди-эфиры формулами:



где R= H, -OCH₃, -OH, - Br; R'=C₁-C₄, C₈

Реакции этерификации проведены нагреванием смеси реагентов и каталитического количества бензолсульфокислоты в растворе бензола в колбе, снабженной обратным холодильником и насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды с азеотропом. По окончании реакции к смеси добавляют 5%-ный раствор бикарбоната натрия, промывают водой до нейтральной реакции, отделяют бензольный раствор от водного и сушат его над сернокислым натрием (б/в). Растворитель удаляют водоструйным насосом, а целевой продукт перегоняют в вакууме.

На примере взаимодействия 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-фенилэтана (1) и бутилового спирта (2) исследовано влияние мольного соотношения реагирующих компонентов на выход целевых продуктов и продолжительность реакции.

Установлено, что при использовании 1 и 2, взятых в соотношениях 1:1 и 1:2 процесс этерификации протекает как по одной, так и по обеим карбоксильным группам с образованием моно- и диэфиров с выходом 56.8-46.4% и 7.4-26.2% соответственно, а при соотношении 1:4, а также при значительном избытке спирта образуется исключительно диэфир. Оптимизированы условия синтеза 1,1-

бис-(алкоксикарбонилметилтио)-арилэтанов.

Структура соединений подтверждена данными ИК- и ПМР¹H спектров.

В ИК-спектре диэфиров – 1,1-бис-(алкоксикарбонилметилтио)-арилэтанов в области 1735 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения характерная для сложноэфирной группы. Уширенная полоса поглощения в области 2800-3000см⁻¹ характеризует валентные колебания –СН ароматического кольца. Полосы поглощения при 710 см⁻¹ и 770 см⁻¹ характеризуют неплоские деформационные колебания ароматического кольца. Полосы поглощения в областях 570 см⁻¹ и 1100-1200 см⁻¹ соотнесены к деформационным и валентным колебаниям С-S связи соответственно.

В ИК-спектре моноэфиров дополнительно имеется полоса поглощения в области 1689см⁻¹, характерная для карбоксильной группы.

В ПМР спектре диэфиров в области 7,2 м.д. в виде синглета проявляются сигналы протонов ароматического кольца; триплет в области 1,3 м.д. соответствует сигналам СН₃ группы, а в области 4,15 м.д. сигналам COOCH₂ фрагмента. Сигналы протонов SCH₂COO- группы проявляются в виде синглета при 2,62 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты на приборе Nicolet iS-10 с частотой от 400-4000 Гц. ПМР спектры сняты на приборе Bruker Avance 300 с частотой 300 МГц.

Синтез 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтана.

К 12 г (0.1 моль) ацетофенона в растворе бензола прикапывали 23 г (0.25 моль) тиогликолевой кислоты. Реакцию проводили при нагревании в течение 9 ч. Получено белое кристаллическое вещество. Т.пл. 136-137°C (вода-спирт). Выход – 81.1%.

Синтез 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-п-метоксифенилэтана.

К 15 г (0.1 моль) п-метоксиацетофенона в растворе бензола прикапывали 23 г (0.25 моль) тиогликолевой кислоты. Реакцию проводили при нагревании в течение 10 ч. Т. пл. 118-120°C (вода). Выход – 64.4%.

Синтез 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-п-бромфенилэтана.

К 19.9 г (0.1 моль) п-бром-ацетофенона в растворе бензола прикапывали 23 г (0.25 моль) тиогликолевой кислоты. Реакцию проводили при нагревании в течение 7 ч. Т. пл. 141-142°C (вода-спирт). Выход – 60.2%.

Синтез 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-п-нитрофенилэтана.

К 16.5 г (0.1 моль) п-нитро-ацетофенона в растворе бензола прикапывали 23 г (0.25 моль) тиогликолевой кислоты. Реакцию проводили при нагревании в течение 7 ч. Т.пл. 124-125°C (вода-спирт). Выход – 71.0%.

Синтез 1,1-бис-(метоксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана.

Взято 20 г (0.07 моль) 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана и 9 г (0.28 моль) метилового спирта. Реакцию проводили при нагревании в течение 13 ч. Перегонкой в вакууме выделен продукт, представляющий собой жидкость $T_{\text{кип}}=114^{\circ}\text{C}/1$ мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.5476$, $d_4^{20}=1.2201$.

Синтез 1,1-бис-(этоксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана (диэфир) и 1-(этоксикарбонилметилтио)-1-(гидроксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана (моноэфир).

К 9 г (0.03 моль) 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтана в растворе бензола прикапывали 5.8 г (0.12 моль) этилового спирта. Реакцию проводили при нагревании в течение 6 ч. Перегонкой в вакууме выделены: диэфир – $T_{\text{кип}}=100-102^{\circ}\text{C}/0,5$ мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.5086$, $d_4^{20}=1.1209$ и моноэфир – $T_{\text{кип}}=130^{\circ}\text{C}/0,5$ мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4686$, $d_4^{20}=1.0788$.

Синтез 1,1-бис-(изопропоксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана.

Взято 15 г (0.05 моль) 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтана и 12.6 (0.2 моль) изопропилового спирта. Реакцию проводили при нагревании в течение 2 ч. Получено бесцветное кристаллическое вещество. $T_{\text{пл}}=119-121^{\circ}\text{C}$ (вода).

Синтез 1,1-бис-(бутоксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана (диэфир) и 1-(бутоксикарбонилметилтио)-1-(гидроксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана (моноэфир).

Взято 20 г (0.07 моль) 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-арилэтана и 20.7 г (0.28 моль) бутилового спирта. Реакцию проводили при нагревании в течение 8 ч. Перегонкой в вакууме выделены: диэфир $T_{\text{кип}}=125-127^{\circ}\text{C}/0.5$ мм. рт. ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.5263$; $d_4^{20}=1.1132$ и моноэфир – $T_{\text{кип}}=148^{\circ}\text{C}/1$ мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4680$; $d_4^{20}=1.0370$.

Синтез 1,1-бис-(октоксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана (диэфир) и 1-(октоксикарбонилметилтио)-1-(гидроксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана (моноэфир).

Взято 14.3 г (0.05 моль) 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-фенилэтана и 26 г (0.2 моль) октилового спирта. Реакцию проводили при нагревании в течение 4 ч. Перегонкой в вакууме выделены: диэфир – $T_{\text{кип}}=146-147^{\circ}\text{C}/0.3$ мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4748$, $d_4^{20}=0.9878$ и моноэфир – $T_{\text{кип}}=160-162^{\circ}\text{C}/0.3$ мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4982$; $d_4^{20}=1.0591$.

Синтез 1,1-бис-(бутоксикарбонилметилтио)-1-метоксифенилэтана.

Взято 10 г (0.03 моль) 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-п-метокси-фенилэтана и 9.4 г (0.12 моль) бутилового спирта. Реакцию проводили при нагревании в течение 3 ч. Перегонкой в вакууме выделен продукт, представляющий собой жидкость с $T_{\text{кип}}=142-144^{\circ}\text{C}/0.8$ мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4702$; $d_4^{20}=1.0313$.

Синтез 1,1-бис-(бутоксикарбонилметилтио)-1-п-бромфенилэтана.

Взято 11 г (0.03 моль) 1,1-бис-(гидроксикарбонилметилтио)-1-п-бром-фенилэтана и 8.9 г (0.12 моль) бутилового спирта. Реакцию проводили при нагревании в течение 3 ч.

Перегонкой в вакууме выделен продукт, представляющий собой жидкость с $T_{\text{кип}}=138-140^{\circ}\text{C}/0.3$ мм.рт.ст., $n_{\text{D}}^{20}=1.5487$; $d_4^{20}=1.3016$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Ибрагимов А.Т. и др. Синтез несимметричных диалкилдисульфидов и их применение в качестве противозадирных присадок к маслам. // Нефтехимия, 2003, Т. 43, N 6, с. 468-470. Kirichenko G.N., Hanov V.H., Ibragimov A.T. i dr. Sintez nesimmetrichnyh dialkil- disulfidov i ih primenenie v kachestve protivozadirnyh prisadok k maslam. // Neftehimija, 2003, T. 43, N 6, s. 468-470.

2. Гусейнов К.З., Гамбаров В.Г., Мамедов М.А. и др. Синтез эфиров тиогликолевой кислоты и применение их в

аналитической химии. // Азерб. хим. журн., 1977, № 6, с.103. Guseynov K.Z., Gambarov V.G., Mamedov M.A. i dr. Sintez jefirov tioglikolevoj kisloty i primenenie ih v analiticheskoj himii. // Azerb. him. zhurn., 1977, № 6, s.103.

3. Brink M., Larsson E. Eine präparative und NMR-spektroskopische untersuchung über die reaktionen zwischen einigen phenylketo- und mercaptoverbindungen und die dabei gebildeten produkte. // Tetrahedron. vol.26 (1970), p. 1747-1754.

4. John E. Ellis, John H. Fried, Ian T. Harrison, Erich Rapp, Carl H. Ross. Synthesis of Holomycin and Derivatives. J.Org.Chem. 1977, vol.42, № 17, p.2891-2893.

1,1-BİS-(HİDROKSİKARBONİLMETİLTİO)-ARİLETANLARIN MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

S.Ə.Sərdarova, S.F.Osmanova, F.Ə.Məmmədov, Ş.Y.Həmidova

AMEA akad. Ə.Guliyev ad. Aşqarlar Kimyası İnstitutu
AZ 1029, Bakı, Böyükşor şossesi, 2062-ci məh.; e-mail: sabiya17@mail.ru

İlk dəfə 1,1-bis-(hidroksikarbonilmetiltio)-ariletanlar sintez və tədqiq olunmuşdur. Onların alifatik spirtlərlə eterifikasiyası ilə 1,1-bis-(hidroksikarbonilmetiltio)-ariletanlar və 1,1-bis-(hidroksikarbonilmetiltio)-ariletanlar alınmışdır. 1,1-Bis-(hidroksikarbonilmetiltio)-ariletanların sintez şəraiti optimallaşdırılmışdır. Açar sözlər: asetofenon, p-əvəz olunmuş asetofenonlar, spirtlər, eterifikasiya, 1,1-bis-(hidroksikarbonilmetiltio)-ariletanlar, 1-(alkoksikarbonilmetiltio)-1-ariletanlar.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF 1,1-BIS-(HYDROXYCARBONYLMETHYLTHIO)-ARYLETHANE ESTERS

S.A.Sardarova, S.F.Osmanova, F.A.Mamedov, Sh.Y.Gamidova

Institute of Chemistry of Additives named after Acad. A.Guliyev
Boyukshor shosse, kv. 2062, Baku AZ 1029, Azerbaijan Republic; e-mail: sabiya17@mail.ru

For the first time 1,1-bis-(hydroxycarbonylmethylthio)-1-arylethanes have been synthesized and studied. Etherification of the latter with aliphatic alcohols made it possible to get earlier undescribed 1,1-bis-(alkoxycarbonylmethylthio)-1-arylethanes and 1-(alkoxymethylthio)-1-(hydroxycarbonylmethylthio)-1-arylethanes. Synthesis conditions of 1,1-bis-(alkoxycarbonylmethylthio)-arylethanes have been optimized. Keywords: acetophenone, p-substituted acetophenones, alcohols, etherification, 1,1-bis-(hydroxycarbonylmethylthio)-1-arylethanes, 1-(alkoxycarbonylmethylthio)-1-(hydroxycarbonylmethylthio)-1-arylethanes.

Поступила в редакцию 13.06.2015.