

УДК 547.494.254

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БУТИЛКСАНТОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

В. М. Фарзалиев*, Н. П. Мустафаев, Х. К. Эфендиева**, М. Т. Аббасова

Институт химии присадок им. академика А.М. Кулиева НАН Азербайджана
1029, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. Бейюкшорское ш., квартал 2062
e-mail: *aki05@mail.ru, **xuraman.efendiyeva@mail.ru

Поступила в редакцию 30 января 2020 г.

После доработки 03 марта 2020 г.

Принята к публикации 10 марта 2020 г.

Синтезированы гидроксилсодержащие эфиры бис-бутилксантогеновой кислоты. Наличие ксантогената и гидроксильных групп у соседних атомах углерода при тепловом воздействии в результате внутримолекулярной циклизации приводит к образованию гетероциклического соединения. Структуры полученных производных бутилксантогеновой кислоты установлены данными ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии.

Ключевые слова: синтез, гидроксилсодержащие эфиры бис-бутилксантогеновой кислоты, циклический ксантогенат.

DOI: 10.31857/S0514749220050201

Синтез многофункциональных сераорганических соединений на основе производных тиоугольных кислот является перспективным направлением в создании новых практически полезных веществ, широко используемых в различных областях народного хозяйства, в том числе в качестве присадок к смазочным маслам [1], флотореагентов [2] и пестицидов [3].

В продолжение ранее проведенных нами работ в области синтеза и исследования производных тиоугольных кислот [4–6] предусматривалось синтезировать производные ксантогеновых кислот. В

данном сообщении излагаются результаты исследований по синтезу ряда новых бис-бутилксантогенатов, содержащих в молекуле гидроксильную группу.

Взаимодействием 1,3-дихлорпропанола с бутилксантогенатом калия по известному методу Вельде [7], синтезировано 2-гидроксипропиленбис-бутилксантогенаты по схеме 1.

В ИК спектре полученного нами соединения **3** присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний при 1214, 1123–1048 cm^{-1} , характери-

Схема 1.

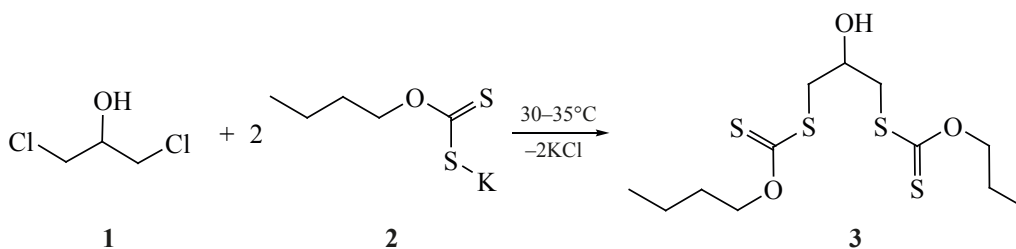
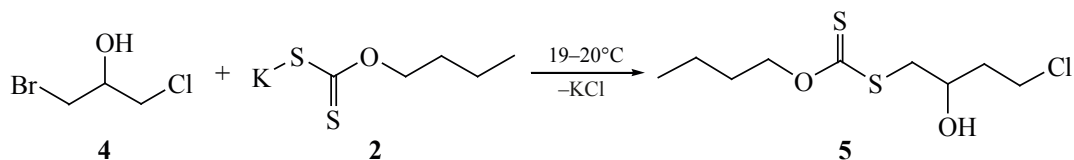


Схема 2.



зующие наличие группы – OC(S)S, а также гидроксильной группы слабой полосой в области 3478 cm^{-1} .

2-Гидроксипропилен-бис-бутилксантогенат был синтезирован также альтернативным способом в две стадии – сначала взаимодействием 1-бром-3-хлорпропанола-2 с бутилксантогенатом калия синтезирован 3-хлор-2-гидроксипропиловый эфир бутилксантогеновой кислоты по способу [8] разработанному нами ранее (схема 2).

В связи с тем, что в соединении 1-бром-3-хлорпропанола 4 бром по сравнению с атомом хлора, более активно вступает в реакцию нуклеофильного замещения, это даёт возможность синтезировать соединения, содержащие различные производные тиоугольных кислот. В ИК спектре соединения 5 обнаруживаются интенсивные полосы колебаний при 757 cm^{-1} , соответствующие с фрагментом галогена, а наличие групп – OC(S)S подтверждается полосами поглощений при 1121–1050, 706 cm^{-1} . В области 3423 cm^{-1} имеется интенсивная полоса поглощения гидроксильной группы.

Далее взаимодействием 3-хлор-2-гидроксипропилового эфира бутилксантогеновой кислоты 5 с бутилксантогенатом калия (2) получено 2-гидроксипропилен-1,3-бис-бутилксантогенат 3 по схеме 3.

Полное совпадение физико-химических показателей и ИК спектров 2-гидроксипропилен-бис-бутилксантогената, полученными по схемам 1 и 3,

свидетельствовало об идентичности полученных обоими способами соединений.

Калвенор и др. показали [9], что в результате реакции алкилксантогената с этиленхлоридом наряду с гидроксиэтиловыми эфиром ксантогенных кислоты при соответствующем условии реакции получают циклический ксантогенат и тритиокарбонат.

Согласно этим данным, в проведенной нами реакции также можно ожидать образование не только 2-гидроксипропилен-бис-бутилксантогената 3, но и при более высоких температурах, получить производные гетероциклического соединения – 1,3-оксатиолан-2-тион-метил-бутилксантогенат (7) по схеме 4.

Результаты исследования реакции показали, что наличие ксантогената и гидроксильной группы при соседних атомах углерода в молекуле 2-гидроксипропилен-бис-бутилксантогената действительно приводит к образованию гетероциклического соединения 7. Логично предположить, что 1,3-оксатиолан-2-тион-метил-бутилксантогенат является вторичным продуктом реакции, протекающей при тепловом воздействии в результате внутримолекулярной циклизации с отщеплением бутилового спирта. Фактором образования гетероциклического соединения является повышение коэффициента преломления и относительной плотности полученного соединения.

Таким образом, в зависимости условия проведения реакции 1,3-дихлорпропанола с бу-

Схема 3.

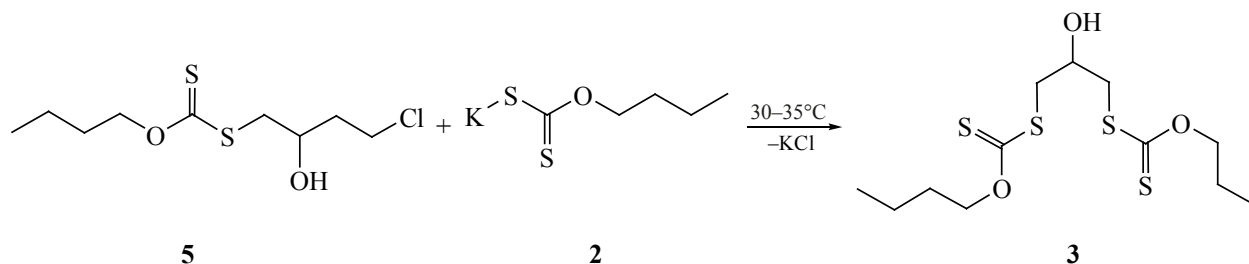
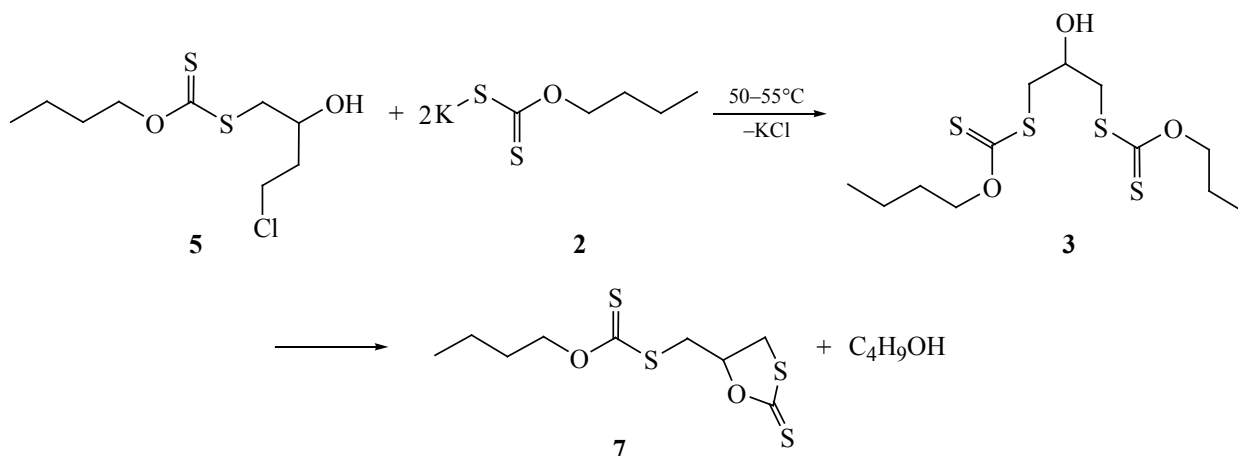


Схема 4.



тилксантогенатом калия получают ациклические или циклические производные бутилксантогеновой кислоты.

Синтезированные производные бутилксантогеновой кислоты представляют собой жидкости светло желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях. Строение синтезированных эфиров подтверждено данными ИК- и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопией, а состав – элементарным анализом [10].

Разделение и очистка синтезированных соединений в основном производились методом перегонки их под вакуумом, а разлагающиеся под вакуумом соединения очищались методом адсорбционной хроматографии на колонке, имеющей высоту 1.5 м и состоящей из трех секций, диаметром 4, 3 и 1.5 см. В качестве адсорбента использовали силикагель марки АСК, а в качестве растворителя (элюента) – смесь бензола и пропанола-2, в соотношении 4:1 (по объему) или же смесь хлороформа и пропанола в соотношении 7:3 (по объему). Объединенный элюент упаривали в вакууме. Контроль продуктов реакции осуществляли по значению показателя лучепреломления.

O,O'-Дибутил-S,S'-(2-гидроксипропил-1,3-диил)-бис(карбонидтиоат) (3). К суспензии 37.6 г (0.2 моль) бутилксантогената калия в растворе ацетона при комнатной температуре подавали 13 г (0.1 моль) 1,3-дихлоризопропанол и перемешивали при 30–35°C в течение 10 ч. Реакционную смесь промывали водой, экстрагировали бензо-

лом. Отгоняли бензол, и остаток очищали колоночной хроматографией. Элюент – смесь бензола и пропанола-2. Выход 17.8 г (50%), d_4^{20} 1.1405, n_D^{20} 1.5594, MR_D 100.89, выч. 100.20. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 0.72 т (6H, 2CH₃, $^2J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.14 м (4H, 2CH₂), 1.40 м (4H, 2CH₂), 2.93 д (4H, 2CH₂, $^2J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 3.16 м (1H, CH), 4.36 т (4H, 2CH₂, $^2J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 13.36 (CH₃), 13.41 (CH₃), 18.96 (CH₂), 18.99 (CH₂), 30.02 (CH₂), 30.40 (CH₂), 39.57 (CH₂), 69.68 (CH), 73.48 (OCH₂), 74.06 (OCH₂), 214.51 (C=S). Найдено, %: С 44.02; Н 6.80; S 36.06. С₁₃Н₂₄О₃С₄. Вычислено, %: С 43.79; Н 6.78; S 35.96.

O-Бутил-S-(3-хлоро-2-гидроксипропил)карбонидтиоат (5). К 18.8 г (0.1 моль) бутилксантогената калия в 70 мл ацетона подавали 17.34 г (0.1 моль) 1-бром-3-хлорпропанола-2. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 19–20°C. Реакционную смесь выливали в воду, обрабатывали бензолом, экстракт сушили Na₂SO₄, растворитель отгоняли в вакууме и остаток очищали колоночной хроматографией. Элюент – смесь бензола и пропанола-2. Выход 16.99 г (70%), d_4^{20} 1.2169, n_D^{20} 1.5487, MR_D 63.47, выч. 63.75. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.96 т (3H, CH₃, $^2J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.46 м (2H, CH₂), 1.81 м (2H, CH₂), 3.27 д.д (2H, SCH₂, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^2J_{\text{HH}}$ 13.8 Гц), 3.52 д.д (1H, ClCH₂, $^3J_{\text{HH}}$ 4.8, $^2J_{\text{HH}}$ 13.8 Гц), 3.68 т (2H, OCH₂, $^3J_{\text{HH}}$ 6.04 Гц), 4.11 м (1H, CH), 4.62 т (1H OH, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 13.21 (CH₃), 18.99 (CH₂), 30.07 (CH₂), 39.62 (SCH₂), 48.26 (ClCH₂), 69.44 (CH), 74.04 (OCH₂),

214.39 (C=S). Найдено, %: С 39.50; Н 6.17; S 26.50; Cl 14.57. $C_8H_{15}O_2S_2Cl$. Вычислено, %: С 39.56; Н 6.22; S 26.40; Cl 14.61.

O,O'-Дибутил-S,S'-(2-гидроксипропан-1,3-дил)-бис(карбонидитиоат) (3) был получен также альтернативным способом: 18.8 г (0.1 моль) бутилксантогената калия в 100 мл ацетона подавали 17 г (0.1 моль) 3-хлор-2-гидроксипропилового эфира бутилксантогеновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 30–35°C. Реакционную смесь выливали в воду, обрабатывали бензолом, экстракт сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли в вакууме и остаток очищали колоночной хроматографией. Элюент – смесь бензола и пропанола-2. Выход 23.17 г (65%), d_4^{20} 1.1400, n_D^{20} 1.5589, MR_D 100.80, выч. 100.20. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 0.71 т (6H, $2CH_3$, $^2J_{HH}$ 7.2 Гц), 1.14 м (4H, $2CH_2$), 1.39 м (4H, $2CH_2$), 2.93 д (4H, $2CH_2$, $^2J_{HH}$ 7.5 Гц), 3.16 м (1H, CH), 4.36 т (4H, $2CH_2$, $^2J_{HH}$ 6.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 13.36 (CH_3), 13.41 (CH_3), 18.96 (CH_2), 18.99 (CH_2), 30.02 (CH_2), 30.40 (CH_2), 39.57 (CH_2), 69.68 (CH), 73.48 (OCH_2), 74.06 (OCH_2), 214.51 (C=S). Найдено, %: С 44.00; Н 6.78; S 36.02. $C_{13}H_{24}O_3S_4$. Вычислено, %: С 43.79; Н 6.78; S 35.96.

O-Бутил-S-[(2-тиоксо-1,3-оксатиолан-5-ил)-метил]карбонидитиоат (7). К 18.8 г (0.1 моль) бутилксантогената калия в 100 мл ацетона подавали 17 г (0.1 моль) 3-хлор-2-гидроксипропилового эфира бутилксантогеновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали 7 ч при 50–55°C. После охлаждения смесь промывали водой и обрабатывали бензолом, экстракт сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли и остаток подвергали вакуумной перегонке. Выход 13.27 г (47%), т.кип. 167–168°C (0.2 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.2398, n_D^{20} 1.6046, MR_D 78.41, выч. 78.00. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, C_6D_6), δ , м.д.: 0.69 т (3H, CH_3 , $^2J_{HH}$ 7.5 Гц), 1.11 м (2H, CH_2), 1.41 м (2H, CH_2), 3.18 м (4H, $2CH_2$), 3.95 м (1H, CH), 4.38 т (2H, $2CH_2$, $^2J_{HH}$ 6.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м.д.: 13.44 (CH_3), 18.97 (CH_2), 30.00 (CH_2), 37.86 (CH_2), 39.59 (CH_2), 69.67 (CH), 74.12 (OCH_2), 212.90 (C=S), 214.53 (C=S).

Найдено, %: С 38.46; Н 4.90; S 45.26. $C_9H_{14}O_2S_4$. Вычислено, %: С 38.26; Н 4.99; S 45.40.

ИК спектры поглощения соединений сняты на ИК-спектрофотометре Specord-75 фирмы Карл-Цейс (Германия). Спектры ЯМР 1H регистрировались на спектрометре фирмы Varian T-60 (60 МГц). Внутренним стандартом служил тетраметилсилан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулиев А.М. *Химия и технология присадок к маслам и топливам*. Л.: Химия. **1985**, 102–107.
- Акимбаева Н.О., Ануарбекова И.Н., Муқанова М.С., Куралов А.А., Аллаяров Ш.Н., Ержанов К.Б., Муханова А.А., Ержанова Ж.А., Тусупбаев Н.К. *Хим. ж. Казахстана*, **2013**, 1, 129–133.
- Мельников Н.Н. *Химия пестицидов*. М.: Химия. **1968**, 198–199.
- Мустафаев Н.П., Эфендиева Х.К., Акчурина Т.Х. *ЖОрХ*. **2017**, 53, 1824–1826. [Mustafaev N.P., Efendieva Kh.Q., Akchurina T.Kh. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 1860–1863.] doi 10.1134/S1070428017120132
- Мустафаев Н.П., Эфендиева Х.К., Новоторжина Н.Н., Алиева М.А., Исмаилов И.П. *Нефтепереработка и нефтехимия*. **2014**, 12, 41–43.
- Мустафаев Н.П., Эфендиева Х.К., Мустафаев К.Н., Джавадова Е.М., Акчурина Т.Х., Мирзоева М.А. *Нефтепереработка и нефтехимия*. **2018**, 6, 36–38.
- Welde H. *J. Prakt. Chem.* **1877**, 15, 43–44.
- Мустафаев К.Н., Эфендиева Х.К., Фарзалиев В.М., Мустафаев Н.П. Пат. 2017 0195 (**2017**). Азерб. Респуб. П.С. **2019**, № 6.
- Фокин А.В., Коломиец А.Ф. *Химия тиранов*. М.: «Наука», **1978**, 54–57.
- Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: ИЛ, **1963**, 138–141, 470–471, 502–506. [Bellamy L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. London: Methuen and Co. Ltd; New York: John Wiley and Sons, Inc.]

Synthesis of New Derivatives of Butylxanthogenic Acid

V. M. Farzaliyev*, N. P. Mustafayev, Kh. K. Efendiyeva**, and M. N. Abbasova

*Institute of Chemistry of Additives named by academician A.M. Guliyev of NAS of Azerbaijan
1029, Republic of Azerbajdzhan, Baku, Boyukshor sh., kvartal 2062
e-mail: *aki05@mail.ru, **xuraman.efendiyeva@mail.ru*

Received January 30, 2020; revised March 3, 2020; accepted March 10, 2020

Hydroxyl-containing esters of bis-butylxanthogenic acid have been synthesized. The presence of xanthate and hydroxyl groups at adjacent carbon atoms upon thermal exposure as a result of intramolecular cyclization leads to the formation of a heterocyclic compound. The structures of the obtained derivatives of butylxanthogenic acid are established by the data of IR and NMR ^1H , ^{13}C spectroscopy.

Keywords: synthesis, hydroxyl-containing esters of bis-butylxanthogenic acid, cyclic xanthate