

- лигандами. // Тез. докл. XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. - Минск, 1990. - Ч.4. - С. 629.
31. Pat. 4599412 USA, Publ. 08.07.86, РЖХим., 1987, 50450.
32. Pat. 655103 Швейцария, Publ. 27.03.86, РЖХим., 1986, 240431.
33. Pat. 4462821 USA, Publ. 31.07.84, РЖХим., 1985, 120480.
34. Азизкулова О.А., Аминдтанов А.А., Салимов Н.С. Синтез и исследование координационных соединений молибдена (V) с N- и S-содержащими органическими лигандами. // Тез. докл. рег. совещ. по хим. реактивам. - Ташкент, 1990. - Т.2. - С. 104.
35. Lozonson S. // J. Protozool. 1960. - 7 (2) - P. 289.
36. Vassilev G.N. // Докл. Болг. АН. 1982. - 35 (12) - С. 1717.
37. Pat. 1555576 Великобритания, Publ. 14.11.79, РЖХим., 1980, 130379.
38. Caramozza R., Cereti Mazza M.T., De cicco L. Studio sulla preparazione e l'attività di complessi di metalli con leganti organici eteroatomici. // Boll. Soc. ital. biol. ser., 1990. - V. 66. - N8. - P. 717-724.
39. Заявка 2739352 ФРГ. Опубл. 15.03.79, РЖХим., 1980, 150330.
40. Pat. 1231394 Великобритании, Publ. 12.05.71, РЖХим., 1971, 221755.
41. Азизов М.А. О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами. - Ташкент: Фап, 1969.
42. Имапакунов Б.И., Токтоматов Т., Бердиев А. Тетрадиметилсульфоксигексаметилтетраминбисдихлорид кобальта (II), проявляющий свойства регулятора роста и развития растений табака. А.с. 1415743 СССР, Опубл. 30.06.90. Биол. изобр., 1990. (24).
43. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Коцурга П. та ін. Синтез та дослідження нових регуляторів росту рослин на основі гексаметилтетраміну. // Тез доп. XVII Української конференції з органічної хімії. - Харків, 1995. - Ч.3. - С. 559.
44. Суховеев В.В., Борейко В.К., Ковтун Г.А. и др. Синтез и рострегулирующая активность металлокомплексов на основе уротропина. // Тез. докл. научно-практ. конф. "Перспективы создания экологически безопасных регуляторов роста растений и технологии их применения в производстве сельскохозяйственной продукции. - Киев, 1992. - С. 17.
45. Шебалдова А.Д., Рыженко Л.М., Большинскова Т.А. и др. Биологически активные комплексы платиновых металлов с N-, O- и S-содержащими лигандами. // Тез. докл. регионального совещания по химическим реактивам. - Ташкент, 1990. - Т.2. - С. 50.

Є.Я. Кудрик, П.М. Горбовий, Б.Д. Грищук

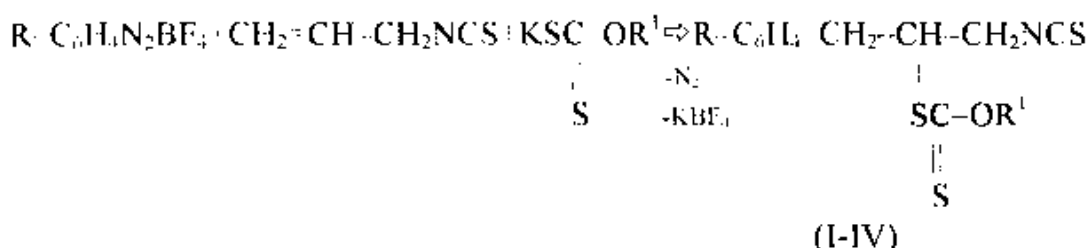
УДК 547.53:311.37

О-БУТИЛ(ВО-БУТИЛ)ДИТИОКАРБОНАТОАРИЛОВАННЯ АЛІЛІЗОТІОЦАНАТУ

Алілізотіоціанат в реакції аніонарилового практично не вивчений [1]. Описана раніше реакція ізотіоціанатоарилового [2] веде до утворення 1-феніл-2,3-дизотіоціанатопропану. Відомо, що похідні ізотіоціанатопренатів є фізіологічно активними речовинами і знаходять застосування в медицині як лікувальні препарати [3]. Авторами роботи [2] зокрема встановлено, що продукт ізотіоціанатоарилового алілізотіоціанату володіє високою антимікробною активністю у відношенні до дріжджових мікроорганізмів, що свідчить про перспективу його похідних як основ для створення ефективних антимікробних препаратів широкого спектру дії. Крім того, наявність ізотіоціанатної групи робить можливим широке використання похідних ізотіоціанатопропанів як синтонів у синтезі тіосечовин різноманітної будови [4]. Один з напрямків був реалізований нами в роботі [5], де було показано, що при взаємодії 1-арил-2-ізотіоціанато-3-бутенів з аміаком, метиламіном і диетиламіном утворюються невідомі раніше N-(1-арил-

3-іл-2)- і N-(1-арил-2-метилбутен-3-іл-2)тіосечовини. В цьому плані одержання нових ізотіоціанатовмісних сполук представляє певний інтерес.

З метою дальшого дослідження реакції аніонарилювання та синтезу нових жирно-ароматичних ізотіоціанатів нами вивчена взаємодія тетрафтороборатів арилдіазонію з алілізотіоціанатом в присутності калієвих солей О-бутил(ізо-бутил)ксантогенових кислот. Встановлено, що реакції проходять в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:3) середовищі з виділенням азоту діазогрупи і приєднанням арильних і О-бутил(ізо-бутил)дитіокарбонатних груп по місцю розриву подвійного зв'язку з утворенням 1-арил-2-[О-бутил(ізо-бутил)дитіокарбонато]-3-ізотіоціанатопропанів:



R=H(I,III), R= p-CH₃(II,IV);

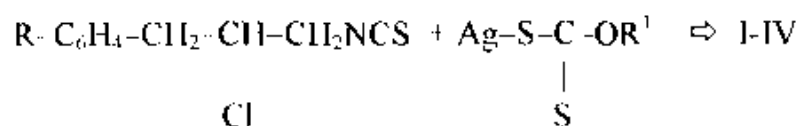
R¹=C₄H₉(I,II), R¹=i-C₄H₉(III,IV).

Виходи сполук (I-IV) складають 45-55%. Одержані речовини жовті мастила, розчинні в органічних розчинниках, стійкі при зберіганні.

Найбільш оптимальна температура для проведення реакцій – -20- -10^oC. При нижчих температурах їх хід помітно уповільнюється, а при вищих, особливо у випадку додавання останнім в реакційне середовище бутил(ізо-бутил)ксантогенатів калію можуть стати не контрольованими. В ролі катализатора були випробувані ацетат та тетрафтороборат міді. Виходи продуктів реакцій співставимі у випадку використання як одного, так і другого. Найкращий вихід досягається при 1,5-кратному надлишку алілізотіоціанату та 1,2-кратному надлишку бутил(ізо-бутил)ксантогенату калію. Будова алкільної групи ксантогенатів суттєво не впливає на вихід продуктів реакцій, хоча у випадку введення як аніоноідного реагента калієвої солі бутилксантогенової кислоти виходи 1-арил-2-(О-бутилдитіокарбонато)-3-ізотіоціанатопропанів приблизно на 5% вищі, ніж при використанні ізобутилксантогенату калію.

О-Бутил(ізо-бутил)дитіокарбонатоарилювання супроводжується побічним процесом – утворенням О-бутил(ізо-бутил)арилдитіокарбонатів з виходами 15-18%.

Будову сполук (I-IV) встановлювали зустрічним синтезом. Вони були одержані взаємодією відповідних 1-арил-2-хлор-3-ізотіоціанатопропанів з бутил(ізо-бутил)-ксантогенатом срібла:



Константи сполук (I-IV), одержаних прямим бутил(ізо-бутил)дитіокарбонатоарилюванням і зустрічним синтезом є ідентичними.

ІЧ спектри синтезованих сполук містять смуги поглинання ароматичних ядер (1580-1615, 3010-3040 см⁻¹), групи C-S (1130-1170 см⁻¹) та широкі смуги, характерні для валентних коливань ізотіоціанатної групи в області 2050-2200 см⁻¹.

Виходи, константи, дані елементного аналізу одержаних 1-арил-2-[О-бутил(ізо-бутил)дитіокарбонато]-3-ізотіоціанатопропанів подані в таблиці 1.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук зняті на спектрофотометрі ИКС-29 в тонкій плівці. Індивідуальність речовин встановлювали за допомогою ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент – гексан-ацетон, 5:1.

1-Феніл-2-(О-бутилдитіокарбонато)-3-ізотіоціанатопропан (I)

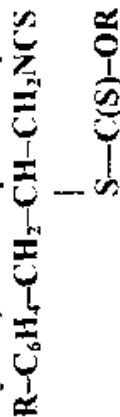
а. До суміші 0.1 моль тетрафтороборату фенілдіазонію, 0.15 моль аллілізотіоціанату, 0.01 моль каталізатора в 75 мл ацетону і 25 мл води при охолодженні до $-20 \dots -10^{\circ}\text{C}$ і перемішуванні додавали порціями протягом 75 хвилин 0.12 моль бутилксантогенату калію. Хід реакції контролювали за виділенням азоту. Після припинення виділення азоту до реакційної суміші додавали 200 мл води, екстрагували бензолом і сушили сульфатом магнію. Після відгонки розчинника залишок перегнали у вакуумі, продукти реакції очищали фракційною перегонкою і одержали 3.4 г (15%) О-бутилфенілдитіокарбонату і 17.9 г (55%) сполуки (I). Аналогічно були одержані сполуки (II-IV).

б. Суміш 0.1 моль 1-феніл-2-хлор-3-ізотіоціанатопропану і 0.15 моль бутилксантогенату срібла кип'ятили в 60 мл ацетону протягом 6 год. Потім до реакційної суміші додавали 100 мл води, органічну частину екстрагували 150 мл діетилового ефіру, екстракт сушили сульфатом магнію. Після відгонки розчинника залишок перегнали у вакуумі і одержали 13.5 г сполуки (I). Аналогічним чином при взаємодії відповідних 1-арил-2-хлор-3-ізотіоціанатопропанів і бутил(ізо-бутил)ксантогенатів срібла були одержані сполуки (II-IV).

ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов. // Успехи химии.-1994.-Т.63.-№3.-С.269-279.
2. Грищук Б.Д., Проданчук Н.Г., Сирченко В.Г., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез и противомикробные свойства 2-тиоцианато-, изотиоцианато- и галогенпроизводных 1-арилпропанов. // Хим.-фарм. журнал.-1994.-Т.28.-Вып.9.-С.39-41.
3. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия-1995.-Т.4.-С. 589.
4. Мозолье В.В., Йокубайтите С.П. Синтез N-замещенных тиомочевин. // Успехи химии.-1973.-Т.ХІІ.-№7.-С. 1310-1325.
5. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Вовк М.В., Дячук А.А., Мартыняк И.Е., Ганущак Н.И. 2-Изотиоцианато-1-арил-3-бутены и их взаимодействие с аммиаком и алифатическими аминами. // Укр. хим. журнал.- 1991.-Т.57.-№1.-С.89-95.

Виходи, константи, дані елементного аналізу
 1-арил-2-[О-бутил(ізо-бутил)дніокарбонато]-3-ізіотіоніаногпропанів



№	R	R'	Вихід, %	Т. кип., °C (1 мм. рт. ст.)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Знайдено, %		Формула		Вирахува- но, %	
							знай- дено	вира- хувано	N	S			N	S
I	H	C ₄ H ₉	55	110-112	1.1075	1.5762	97.29	97.20	4.32	29.50	C ₁₅ H ₁₉ NOS ₃	4.30	29.55	
II	CH ₃	C ₄ H ₉	52	118-120	1.1042	1.5758	101.73	101.85	4.16	28.25	C ₁₆ H ₂₁ NOS ₃	4.13	28.33	
III	H	i-C ₄ H ₉	49	113-115	1.1093	1.5776	97.33	97.20	4.24	29.48	C ₁₅ H ₁₉ NOS ₃	4.30	29.55	
IV	CH ₃	i-C ₄ H ₉	45	120-122	1.1082	1.5784	101.73	101.85	4.08	28.36	C ₁₆ H ₂₁ NOS ₃	4.13	28.33	