

УДК 547.543:547.26.122

ВЗАЄМОДІЯ 4-АМІНОБЕНЗЕНТІОСУЛЬФОКИСЛОТИ З АРОМАТИЧНИМИ АЛЬДЕГІДАМИ

Тіосульфокислоти є фундаментальними одиницями органічної хімії, проте це малодоступні сполуки, що вимагають індивідуального підходу до їх синтезу, виділення і очищення. Вивчення будови і властивостей тіосульфокислот ускладнюється їх нестабільністю і неможливістю, в багатьох випадках, одержання у вільному стані. На сьогодні виділено та ідентифіковано близько десятка тіосульфокислот, проте і вони залишились поза увагою вивчення їх властивостей як певних синтетичних операторів в органічному синтезі [1].

Предметом наших досліджень у вивченні властивостей тіосульфокислот є реакції приєднання тіосульфокислот до кратних зв'язків, зокрема, С=О зв'язку альдегідів.

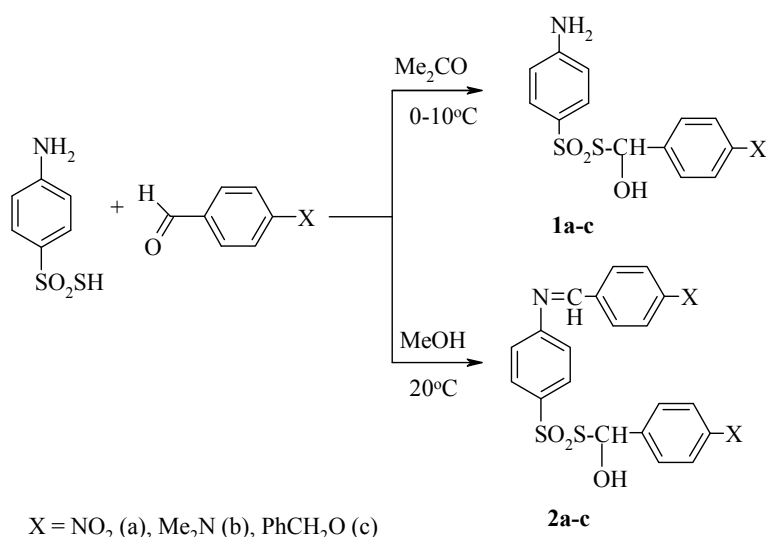
В попередніх наших роботах описано реакції тіосульфокислот з аліфатичними альдегідами [2], а також приєднання 4-ацетиламінобензентіосульфокислоти до ароматичних альдегідів [3]. Дана робота є продовженням цих досліджень і висвітлює деякі особливості взаємодії біфункціональних тіосульфокислот з ароматичними альдегідами на прикладі 4-амінобензентіосульфокислоти.

Біфункціональна 4-амінобензентіосульфокислота з альдегідами здатна утворювати як активний азометиновий зв'язок так і приєднуватись за участю тіосульфонатної групи до альдегідів з утворенням S-гідрокси(арил)метилових тіосульфоестерів.

Відомо, що суттєвий вплив на перебіг конденсації альдегідів з ароматичними амінами має нуклеофільність амінів. У випадку амінів, які мають низьку нуклеофільність, проходженню реакції сприяє катализ кислотами Льюїса, підвищення температури, надлишок альдегіду і видалення із реакційної маси води.

Етиловий естер 4-амінобензентіосульфокислоти вступає у конденсацію з альдегідами в середовищі протонних полярних розчинників, здатних виступати донорами H^+ і активувати утворення азометинів тіосульфонатного типу [4].

Нами досліджено взаємодію 4-амінобензентіосульфокислоти з ароматичними альдегідами в середовищі апротонних полярних розчинників (ацетон, діоксан) і у протонних полярних розчинниках (метанол, пропанол-2) при різних температурах.



При взаємодії суспензії 4-амінобензентіосульфокислоти в апротонних полярних розчинниках (ацетон, діоксан) з ароматичними альдегідами при 0-10⁰С одержано лише S-гідрокси(арил)метилові естери 4-амінобензентіосульфокислоти **1a-c**. Це - кристалічні сполуки, розчинні в ацетоні, метанолі, 2-пропанолі, діоксані, частково в етері і малорозчинні у воді. Характеристики сполук **1a-c** подано в табл. 1, 2.

В ІЧ спектрах S-гідрокси(арил)метилових естерів 4-амінобензентіосульфокислоти **1a-c** спостерігаються смуги поглинання в ділянках 1132-1112 см⁻¹ та 1336-1306 см⁻¹, що відповідають симетричним і асиметричним коливанням SO₂-групи. Широка смуга валентних коливань асоційованої

гідроксильної групи в ділянці частот 3480-3432 cm^{-1} відповідає утворенню S-гідрокси(арил)метилілових естерів 4-амінобензентіосульфокислоти, присутність аміногрупи в яких підтверджується смугами 3384-3320 cm^{-1} .

В ЯМР ^1H спектрах синтезованих естерів **1a-c** спостерігаються сигнали ароматичних протонів, специфічні для кожної сполуки, а також сигнали протонів фрагменту CH-OH (мультиплет CH δ 2.28-2.26 м.ч., синглет OH δ 5.76-5.72 м.ч.).

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу сполук **1a-c**, **2a-c**

Сполука	Емпірична формула	Вихід, %	Т. пл. $^{\circ}\text{C}$	Знайдено,% Обчислено,%			
				C	H	N	S
1a	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$	51.0	88-89	<u>45.51</u>	<u>3.72</u>	<u>8.21</u>	<u>18.57</u>
				45.87	3.55	8.53	18.84
1b	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$	57.0	225-226	<u>54.82</u>	<u>5.59</u>	<u>8.02</u>	<u>19.18</u>
				53.23	5.36	8.28	18.95
1c	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2$	53.3	79-80	<u>59.59</u>	<u>4.93</u>	<u>3.13</u>	<u>16.24</u>
				59.83	4.77	3.49	15.97
2a	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2$	47.1	168-169	<u>50.27</u>	<u>3.37</u>	<u>8.40</u>	<u>12.97</u>
				50.73	3.19	8.87	13.54
2b	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	45.6	247-248	<u>61.03</u>	<u>6.21</u>	<u>8.61</u>	<u>13.23</u>
				61.38	5.80	8.95	13.56
2c	$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}_2$	47.4	236-237	<u>68.15</u>	<u>5.12</u>	<u>2.17</u>	<u>10.53</u>
				68.55	4.91	2.35	10.76

Таблиця 2

Дані ІЧ та ЯМР ^1H спектрів сполук **1a-c**, **2a-c**

Сполука	ІЧ-спектр, \square , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , \square , м.ч.
1a	1136 $_{\text{as}}$, 1308 $_{\text{as}}$ (SO_2), 1344, 1516 (NO_2), 1560, 1568, 1592 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1642 (NH_2 деформ), 3320, 3380 (NH_2), 3480 (OH)	2.26 м (1H, CH), 5.76 с (1H, OH), 6.61 д (2H, NH_2), 7.62-8.3 м (8H $_{\text{ap}}$)
1b	1112 $_{\text{as}}$, 1306 $_{\text{as}}$ (SO_2), 1584, 1596, 1608 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1644 (NH_2 деформ), 3336, 3392 (NH_2), 3472 (OH)	2.28 м (1H, CH), 2.78 м (6H, Me_2N), 5.72 с (1H, OH), 6.62 д (2H, NH_2), 6.9-7.8 м (8H $_{\text{ap}}$)
1c	1132 $_{\text{as}}$, 1336 $_{\text{as}}$ (SO_2), 1556, 1592 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1644 (NH_2 деформ), 3285, 3384 (NH_2), 3432 (OH)	2.26 м (1H, CH), 4.92 с (2H, CH_2), 5.76 с (1H, OH), 6.61 д (2H, NH_2), 7.18-7.84 м (13H $_{\text{ap}}$)
2a	1132 $_{\text{as}}$, 1340 $_{\text{as}}$ (SO_2), 1348, 1526 (NO_2), 1576, 1589, 1602 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1628 ($\text{CH}=\text{N}$), 3438 (OH)	1.10 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 2.96 м (1H, CH), 5.78 с (1H, OH), 7.4-8.5 м (12 H $_{\text{ap}}$)
2b	1132 $_{\text{as}}$, 1298 $_{\text{as}}$ (SO_2), 1576, 1584, 1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1648 ($\text{CH}=\text{N}$), 3460(OH)	1.12 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 2.78 м (6H, Me_2N), 5.7 с (1H, OH), 6.86-8.2 м (12 H $_{\text{ap}}$)
2c	1132 $_{\text{as}}$, 1328 $_{\text{as}}$ (SO_2), 1556, 1582, 1592 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ap}}$), 1634 ($\text{N}=\text{CH}$), 3432 (OH)	1.12 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 2.26 м (1H, CH), 4.9 с (4H, CH_2), 5.78 с (1H, OH), 6.7-8.54 м (22 H $_{\text{ap}}$)

При взаємодії 4-амінобензентіосульфокислоти з ароматичними альдегідами в протонних полярних розчинниках (метанол, 2-пропанол) при кімнатній температурі без каталізатора відбувається реакція за участю обох нуклеофільних центрів з утворенням S-гідрокси(арил)метилілових естерів N-(4'-бензилідензаміщених)-4-амінобензентіосульфокислот **2a-c**. Контроль за ходом реакції проводили методом ТШХ, пробою на відсутність вільної аміногрупи, а також ІЧ-спектроскопією. Одержані сполуки – кристалічні речовини різних відтінків жовтого кольору. Будова і склад синтезованих сполук **2a-c** підтверджена даними елементного аналізу, ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії (табл. 1, 2).

В ІЧ спектрах синтезованих альдімінів є смуги поглинання, що характеризують симетричні та асиметричні коливання сульфонільної групи 1144-1132 cm^{-1} і 1340-1298 cm^{-1} і підтверджують присутність тіосульфатного фрагменту у продуктах конденсації 4-амінобензентіосульфокислоти з ароматичними альдегідами. Утворення азометинового зв'язку простежували за зникненням смуг поглинання в області 3392-3320 cm^{-1} , характерних для аміногруп і появи смуг поглинання в області 1648-1628 cm^{-1} , що відповідають коливанням $\text{C}=\text{N}$ зв'язку.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук зареєстровані на спектрофотометрі SPECORD M80 в таблетках з КВг. Спектри ЯМР H^1 записані на спектрометрі Varian VXR-300, робоча частота – 300 МГц, внутрішній стандарт – ТМС. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальністю сполук проводили методом ТШХ на пластинках “Silufol UV 254”.

S- -гідрокси-4'-нітробензил-4-амінобензентіосульфонат 1a. До суспензії 1 г (0.005 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 10 мл води при постійному перемішуванні і охолодженні (0-5°C) додавали розчин 0.8 г (0.005 моль) 4-нітробензальдегіду в 10 мл ацетону. Реакційну масу витримували впродовж доби. Осад відфільтровували, з фільтрату ацетон видаляли у вакуумі, і одержаний осад знову відфільтровували та промивали водою. Осади об'єднували, перекристалізували з етанолу та сушили при кімнатній температурі. Вихід продукту 0.917 г (51%).

S- -гідрокси-4'-диметиламінобензил-4-ацетиламінобензентіосульфонат 1b. До суспензії 1 г (0.005 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 15 мл води при постійному перемішуванні і охолодженні (0-5°C) додавали охолоджений розчин 0.75 г (0.005 моль) 4-диметиламінобензальдегіду в 10 мл ацетону. Суміш витримували впродовж 5 діб. Осад фільтрували та сушили при кімнатній температурі. Вихід продукту, перекристалізованого з метанолу, 1.02 г (57%).

S- -гідрокси-4'-бензилоксибензил-4-ацетиламінобензентіосульфонат 1c. До суспензії 1 г (0.005 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 15 мл води при постійному перемішуванні і охолодженні (0-5°C) додавали охолоджений розчин 1.06 г (0.005 моль) 4-бензилоксибензальдегіду в 20 мл ацетону. Реакційну масу витримували впродовж 12 год. при охолодженні і двох діб при кімнатній температурі. Ацетон з реакційної маси відганяли у вакуумі. Утворений жовтий осад промивали водою, кристалізували з етанолу. Вихід 1.13 г (53%).

S- -гідрокси-4'-нітробензил-4''-нітробензиліден-4-амінобензентіосульфонат 2a. До суспензії 0.5 г (0.0025 моль) 4-амінобензентіосульфоїкислоти в 15 мл метанолу при постійному перемішуванні і кімнатній температурі додавали розчин 0.4 г (0.0025 моль) 4-нітробензальдегіду в 10 мл метанолу. Реакційну масу витримували впродовж доби. Осад відфільтровували, а метанол з фільтрату видаляли у вакуумі. Одержаний продукт перекристалізували з етанолу. Вихід продукту 0.589 г (47%).

За аналогічною методикою синтезовані S- -гідрокси-4'-диметиламінобензил-4''-диметиламінобензиліден-4-амінобензентіо-сульфонат **2b** та S- -гідрокси-4'-бензилоксибензил-4''-бензилоксибензиліден-4-амінобензентіосульфонат **2c** з виходами 46% і 47%, відповідно.

РЕЗЮМЕ

Досліджено особливості реакцій біфункціональної 4-амінобензентіосульфоїкислоти з ароматичними альдегідами і синтезовано серію невідомих раніше гідрокси(арил)метилових S-естерів тіосульфоїкислот.

РЕЗЮМЕ

Исследовано особенности реакций бифункциональной 4-аминобензолтиосульфоїкислоти с ароматическими альдегидами и синтезировано серию неизвестных ранее гидроксид(арил)метиловых S-эфиров тиосульфоїкислот.

SUMMARY

The features of behavior of reactions of bisfunctionalization 4-aminobenzenthiosulfoacid with aromatic aldehydes has been investigated and series of previously unknown hydroxy(aryl)methyl S-esters of thiosulfoacids has been synthesized.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лубенець В. І. Тіосульфони: синтез і властивості / В. І. Лубенець // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 114–121.
2. Лубенець В. И. Синтез S- -гидроксиалкиловых эфиров гетероциклических тиосульфоїкислот / В. И. Лубенець, Н. Е. Стадницкая, В. П. Новиков // Химия гетероцикл. соед. – 2001. – №3. – С. 403, 404.
3. Василюк С. В. Синтез та прогнозований скринінг фізіологічної активності S-гідрокси(арил)метилових естерів 4-ацетиламінобензентіосульфоїкислоти / С. В. Василюк // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2011. – № 18. – С.24–27.
4. О взаимодействии этилтиосульфанилата с альдегидами/ О. В. Лукецкая, Л. Д. Вид, М. Е. Яриш [и др.] // Вестн. Львов. политехн. ин-та : Химия, технология веществ и их применение. – 1988. – № 221.

Поступило до редакції 29.05.2012 р.