

СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ КАРБИНОЛОВ 1-ТИАИНДАНОВОГО РЯДА

1. Курбанов Мингникул
Жумагулович
2. Нурманов Сувонкул
Эрханович

Received 27th Aug 2021,
Accepted 29th Sep 2021,
Online 11th Oct 2021

Abstract: Изучено реакции ацетил-1-тиаинданов с магнийорганическими соединениями и получено соответствующие третичные спирты тиаинданового ряда.

Keywords: тиаиндан, ацилтиаиндан, магнийорганическая соединения, карбонильная группа, кетон, магний, третичный спирт.

¹ доцент кафедры, Каршинский
государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши

² профессор, зав. кафедры,
Национальный университет
Узбекистана, Республика
Узбекистан, г. Ташкент

INTRODUCTION

При синтезе вторичных карбинолов 1-тиаинданов и 1-тиохроманов хорошие результаты дал метод восстановления ацилпроизводных боргидридом натрия. Реакция происходит при температуре 80-85 °С в этиловом и изопропиловом спиртах в течение 1-2 часов. Боргидрид натрия как восстановитель пока не часто применяется в препаративной органической химии. Между тем, восстановление с использованием этого реагента во многих отношениях аналогично восстановлению алюмогидрид лития, но имеет значительные преимущества. Боргидрид натрия активно восстанавливает альдегиды и кетоны. Анион этого комплексного гидрида координируется с карбонильной группой, усиливая ее способность присоединять гидрид-ион [1; 219-226 с].

Для синтеза третичных спиртов использовано реакции ацилпроизводных 1-тиаинданов и 1-тиохроманов литийорганическими соединениями. Как известно, реакция литийорганических соединений с кетонами одним из распространенных способов синтеза третичных спиртов. Реакция с литийорганическими соединениями проводили в среде абсолютного эфира в атмосфере азота при 0-5 °С с последующим повышением до комнатной температуры. Полученные карбинолы являются вязкими жидкостями. Их удается перегонять в вакууме без заметного разложения, хранятся в холодильнике. Замечено, что карбинолы с тioxромановым фрагментом более стабильны. Чем с тиаиндановым фрагментом [2; 284-290 с].

MATERIALS AND METHODS

2-Метил-5-(1-метил-1-оксибутил)-1-тиаиндан

В трехгорлую колбу на 250 мл снабженную механическую мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помешали 1 г магниевых стружек и 10 мл абсолютного эфира. Колбу слегка нагревают на водяной бане до 25 °С. В теплую колбу через капельной воронку по каплям добавляет 3 мл пропила бромида в течение 10 минут. При этом поддерживают перемешивание. Затем колбу нагревают до 40-45 °С и перемешивают еще 2 часа. Об окончании реакции можно судить полного исчезновения металлического магния. Реакционную колбу охлаждают льдом. Постепенно из капельной воронки прикапывали раствор 2 г 2-метил-5-ацетил-1-тиаиндана в 10 мл абсолютного эфира. Сначала при переливании 2-метил-5-ацетил-1-тиаиндана образовалось белый осадок, который в начале реакции растворяется в эфире, а концу реакцию осаждаются довольно густой массы. Чтобы довести реакции до конца, реакционную колбу нагревают на водяной бане в течение 30 минут. Колбу охлаждают и образовавшийся вещества разлагают раствором хлорида аммония. При этом получается два прозрачных слоя. Эфирный слой отделяют в длительной воронке, а водный экстрагируют эфиром. Все эфирные растворы объединяет, промывают водой и сушат поташом. После отгонке растворителя делают хроматографию на пластинке «Selufol». Система бензол : гексан (1:4). Выход 79%. $n_D^{20} = 1,54840$.

2-Метил-5-(1-метил-1-оксипропил)-1-тиаиндан

Реакция проводили аналогично по синтезу 2-метил-5-(1-метил-1-оксибутил)-1-тиаиндана. Было взято 2 г 2-метил-5-ацетил-1-тиаиндан и 3 мл этил бромида. Выход продукта 76%. $n_D^{20} = 1,58500$.

2-Метил-5-(1-метил-1-оксиамил)-1-тиаиндан

Реакция проводили аналогично по синтезу 2-метил-5-(1-метил-1-оксибутил)-1-тиаиндана. Было взято 2 г 2-метил-5-ацетил-1-тиаиндан и 3 мл бутил бромида. Выход продукта 82%. $n_D^{20} = 1,53840$.

2-Метил-5-(1-этил-1-оксиамил)-1-тиаиндан

Реакция проводили аналогично по синтезу 2-метил-5-(1-метил-1-оксибутил)-1-тиаиндана. Было взято 2 г 2-метил-5-пропионил-1-тиаиндан и 3 мл бутил бромида. Выход продукта 85%. $n_D^{20} = 1,55600$.

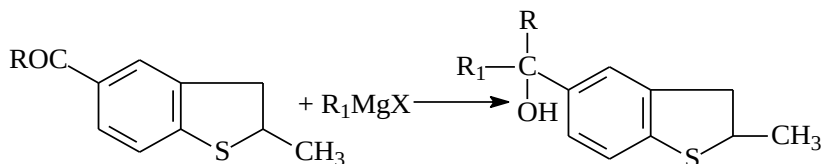
2,5-Диметил-6-(1-метил-1-оксипропил)-1-тиаиндан

Реакция проводили аналогично по синтезу 2-метил-5-(1-метил-1-оксибутил)-1-тиаиндана. Было взято 2 г 2,5-диметил-6-ацетил-1-тиаиндан и 3 мл этил бромида. Выход продукта 83%. $n_D^{20} = 1,60900$.

RESULTS (DISCUSSION)

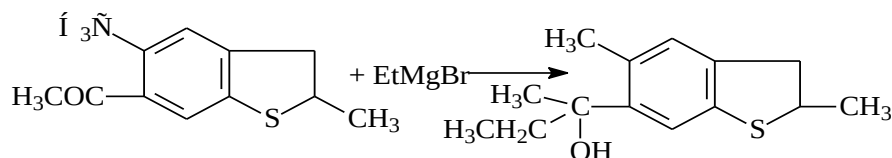
Как известно реакция магниорганических соединений с кетонами является одним из важных способов синтеза третичных спиртов. Для синтеза третичных спиртов полуароматического серосодержащих кетонов мы использовали реакции ацилпроизводных 1-тиаинданов с магниорганическими соединениями. Хорошие выходы и отсутствие побочных продуктов привлекли наше внимание к этому методу.

Реакции с магниорганическими соединениями проводили в среде абсолютного эфира при температуре 15-16 °С с последующим повышением температуре до 35 °С.



I. $R=CH_3$; $R_1= C_3H_7$; II.; $R=CH_3$; $R_1= C_2H_5$

III. $R=CH_3$; $R_1= C_4H_9$; IV. $R= C_2H_5$; $R_1= C_4H_9$;



V

Полученные карбинолы являются вязкими жидкостями. Физико-химические характеристики и данные элементного анализа приведены в таблице 1. Характерные полосы поглощения третичных спиртов 1-тиаинданового рядов приведены в таблице 2. Чистота и ход реакции контролировалось тонкослойной хроматографией на пластинке «silufol». Система бензол-гексан (1:5).

Строение полученных нами соединений установлено ИК- и ПМР-спектроскопией. В ИК-спектрах исходного ацетилпроизводных 1-тиаинданов присутствующейся полоса поглощения в области 1700 см^{-1} характерной для ацильной группы исчезают, а наблюдается новая полоса поглощения в области 3400 см^{-1} характерной для гидроксильной группы.

Физико-химические данные третичных спиртов 1-тиаинданового ряда

Таблица-1

№ Соед.	Выход, %	n_D^{20}	Найдено, %.		Брутто формула	Вычислено, %.	
			C	H		C	H
I	79	1,5484	71,38 71,29	8,54 8,51	$C_{14}H_{20}OS$	71,18	8,47
II	76	1,5850	70,79 70,55	8,52 8,33	$C_{13}H_{18}OS$	70,30	8,10
III	82	1,5334	72,18 72,14	8,12 9,03	$C_{15}H_{22}OS$	71,95	8,85
IV	85	1,5560	72,89 72,81	9,33 9,18	$C_{16}H_{24}OS$	72,72	9,10
V	83	1,6090	71,56 71,38	8,52 8,50	$C_{14}H_{20}OS$	71,18	8,47

Характерные полосы поглощения 1-тиаинданового рядов

Таблица-2

Отнесение частоты. см^{-1}	Соединение				
	I	II	III	IV	V
$C=C$ в бензольном кольце	1613	1600	1600	1610	1600
$C-H$ в бензольном кольце	830	830	825	825	830
H в бензольном кольце	1120	1220	1120	1120	1120

-C-O	915	920	910	915	920
-C-O-H	1170	1170	1160	1165	1170
O-H	3435	3430	3430	3440	3440
C-S-C	740	740	740	740	735

Для доказательства строения синтезированных нами соединений был осуществлен синтез 2,5-диметил-6-ацетил-1-тиаиндана и 6-метил-7-ацетил-1-тиахромана с бутилмагнием и сопоставлены данные, ранее полученными карбинолами путем литийорганических соединений. Полученные карбинолы через бутилмагнийорганических соединений полностью совпадает ранее полученными литийорганическими соединениями, и данные подтверждают идентичности этих соединений. В таблице 3 описано характеристики фрагмента HO-C(A)(B) в ПМР спектрах полученных третичных спиртов 1-тиаинданового рядов.

ПМР-спектры третичных спиртов тиаинданового ряда

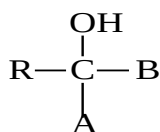


Таблица-3

Соединение	Структурная формула	Заместитель, химические сдвиги (м.д.)		
		OH	A	B
I		2,55	1,49	CH ₃ 0,90 CH ₂ 1,65 (4 протон)
II		2,68	1,48	CH ₃ 0,90 CH ₂ 1,60
III		2,63	1,46	CH ₃ 0,88 CH ₂ 1,30 (6 протон)
IV		2,58	CH ₃ 0,90 CH ₂ 1,60	CH ₃ 0,88 CH ₂ 1,30 (6 протон)
V		2,68	1,49	CH ₃ 0,90 CH ₂ 1,61

Где: R- молекула тиандана.

CONCLUSION

Изучая, реакции получения третичных спиртов 1-тиаинданового рядов мы наблюдали, что увеличением радикалов параллельно увеличивается и выходы продукта. Все полученные карбинолы 1-тиаинданового ряда имеют ярко-красноватого цвета, и дает приятный запах.

Таким образом, можно сказать, что ацилпроизводные 1-тиаинданового рядов ведут себя подобно кетонам и в магнийорганических реакциях дают с хорошими выходами соответствующие третичные спирты.

REFERENCES

1. М.Д.Ворожцова, И.У.Нуманов, В.С.Аксенов. «Синтез третичных спиртов 1-тиаинданового и 1-тиахроманового рядов». Докл. АН Тадж. ССР. 1986, № 4, т.29, с.219.
2. М.Д.Ворожцова, И.У.Нуманов, В.С.Аксенов, Р.Усманов. «Дегидратация карбинолов 1-тиаинданового и 1-тиахроманового рядов». Докл. АН Тадж. ССР. 1986, № 5, т.29, с.284.

