

УДК 547.94:547.298

О.В. БАКБАРДИНА, А.М. ГАЗАЛИЕВ,
И.Ю. ПУХНЯРСКАЯ, С.Д. ФАЗЫЛОВ, К.А. АДАМБЕКОВА

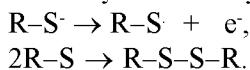
СИНТЕЗ ТИУРАММОНОСУЛЬФИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ АМИНОМЕТИЛКСАНТОГЕНАТОВ НАТРИЯ

Изучены окислительные свойства аминометилксантогенатов натрия. Рассмотрен механизм реакции образования тиураммоносульфидов. Определены оптимальные условия реакции окисления.

В настоящее время исследованы свойства большого ряда производных ксантогеновых кислот, представляющих значительный интерес при создании препаратов, обладающих инсектицидными и фунгицидными свойствами [1].

Как известно [2], аминометилксантогенаты благодаря наличию сульфидильной (тиольной) группы являются восстановителями, что обуславливает широкий интерес к изучению их биологических свойств. Как восстановители эти соединения в зависимости от условий могут окисляться с образованием соответствующих дисульфидов или производных сульфеновых, сульфиновых и сульфоновых кислот или соответствующих сульфоксидов и сульфонов [3]. Направление и скорость реакции окисления зависят от стерических и индуктивных эффектов функциональных групп в молекулах аминометилксантогенатов, природы окислителя, температуры. Соли аминометилксантогенатов легко окисляются при взаимодействии даже со слабыми окислителями.

Из литературных данных известно, что окисление аминометилксантогенатов, как и аминотиолов, проходит по радикальному механизму в две стадии [4]:



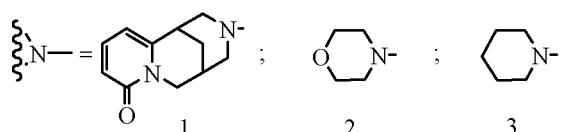
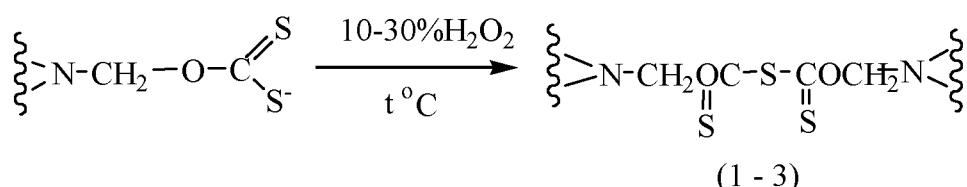
Скорость первой реакции зависит от концентрации меркаптид-иона $R-S^-$, и, следовательно, для характеристики восстановительных свойств аминотиолов большое значение имеет склонность к диссоциации их SH-групп (pK_{SH}). Скорость второй реакции – рекомбинации радикалов, зависит от их строения.

Окисление тиольной группы в аминометилксантогенатах может происходить в результате взаимодействия реагентов с различными окислителями: йодом, хлором, феррицианидом калия, перекисью водорода, нитритом, кислородом воздуха, озоном и свободными радикалами [4]. В зависимости от природы окислителя, температуры, pH среды образуются различные моно- и полисульфидные производные.

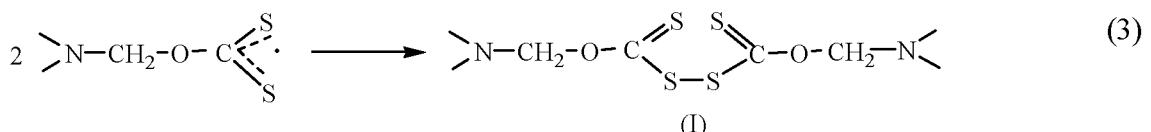
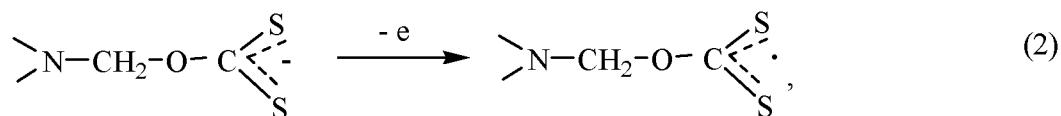
Среди продуктов окисления аминометилксантогенатов особый интерес представляют тиурамсульфиды, содержащие в структуре фрагменты природных биоактивных веществ. Многие из них широко применяются в сельском хозяйстве [1].

В связи с этим представляет интерес изучение синтеза тиурамсульфидных производных алкалоида цитизина, а также некоторых циклических аминов (морфолина и пиперидина) и их биологических свойств.

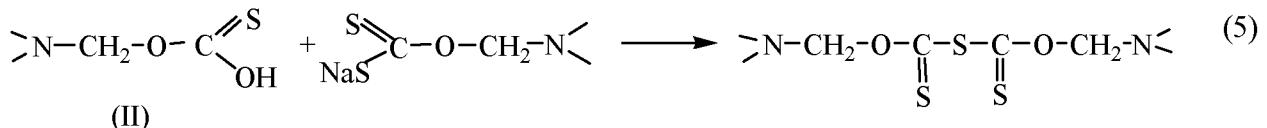
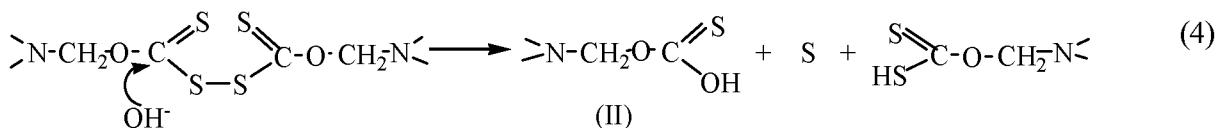
Использование перекиси водорода в качестве окислителя аминометилксантогенатов приводит к образованию тиураммоносульфидных соединений по следующей схеме:



Можно предположить следующий механизм реакции образования тиураммоносульфида. На первой стадии под действием окислителя (H_2O_2) образуется тиурамдисульфид по радикальному механизму



На второй стадии в образовавшемся тиурамдисульфиде (I) связь C-S (реакция 3) вследствие своей легкой поляризуемости и малой прочности расщепляется в результате нуклеофильной атаки гидроксидиона электрофильного центра молекулы (I) – атома углерода дитиокарбонатной группы $-\text{C}(\text{S})\text{S}$. В дальнейшем взаимодействие промежуточной карботиокислоты (II) с другой молекулой кислоты или дитиокарбоната натрия (реакция 5) приводит к образованию тиураммоносульфида



В целях определения оптимальных условий процесса получения диаминометилтиураммоносульфидов (1–3) нами исследовалось влияние температуры и концентрации окислителя на выходы целевых продуктов. Была проведена серия опытов в интервале температур 20–80 °C и концентрации окислителя 10–30 %. В результате исследований установлено, что максимальный выход продукта (48,68 %) достигается при температуре 40 °C и концентрации окислителя 10 %. Дальнейший рост температуры реакционной среды не приводит к повышению выхода целевого продукта.

Строение синтезированных соединений (1)–(3) доказано данными ИК-спектроскопии, состав подтвержден элементным анализом. В ИК-спектрах диаминометилтиураммоносульфидов (1)–(3) присутствуют полосы поглощения высокой интенсивности в интервалах частот 1135–1130 cm^{-1} , соответствующие структуре C=S, спектры также содержат полосы поглощения в области 796–868 и 1060–1150 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний C–S- и C–O–C-групп соответственно [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты на приборе AVATAR-320 в таблетках KBr. Температуры плавления определяли на приборе Boetius. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

1. Дицитизинилметилтиураммоносульфид (1). К водному раствору натриевой соли цитизинометилксантогеновой кислоты при перемешивании медленно при капывали 10–30% раствор перекиси водорода. По окончании реакции выпавшее кристаллическое вещество отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Выход 42,25%, т. пл. 292–293 °C. Найдено, %: C 48,78; H 4,61; N 7,59. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$. Вычислено, %: C 48,83; H 4,70; N 7,65.

Соединения (2)–(3) синтезированы аналогично соединению (1).

2. Диморфолинилметилтиураммоносульфид (2). Выход 48,68%, т. пл. 280–281 °С. Найдено, %: С 36,09; Н 4,51; N 5,26. $C_8H_{12}NO_3S_3$. Вычислено, %: С 36,16; Н 4,60; N 5,32.

3. Дипиридилилметилтиураммоносульфид (3). Выход 46,94%, т. пл. 252–253 °С. Найдено, %: С 40,91; Н 5,30; N 5,30. $C_9H_{14}NO_2S_3$. Вычислено, %: С 41,07; Н 5,38; N 5,41.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.

2. Быръко В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984.

3. Органическая химия / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. М., 2002. Кн. 1. 640 с.

4. Рачинский Ф.Ю., Славачевская И.М. Химия аминотиолов и некоторых их производных. Л.: Химия, 1965. 295 с.

5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 231 с.

Резюме

Натрий аминометилксантогенаттарының тотығу қасиеттері зерттелді. Тиураммоносульфидтердің түзілу реакцияларының механизмдері қарастырылды. Тотығу реакцияларының жүруінің қолайлы жағдайлары анықталды.

Институт органического
синтеза и углехимии,
г. Караганда

Поступила 16.03.2006 г.