

УДК 547.268.2(088.8)

© 2001

## Синтез тіоціанатів сульфолонового ряду

П.І. Пархоменко<sup>а</sup>, О.А. Мусієнко<sup>а</sup>, С.М. Курильчик<sup>а</sup>, Л.М. Кріль<sup>а</sup>,

В.І. Пархоменко<sup>а</sup>, О.М. Євстїгнєєва<sup>б</sup>

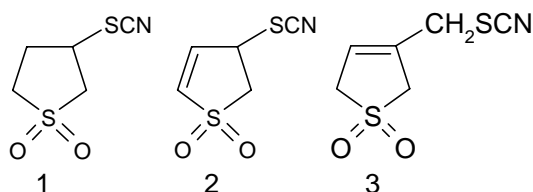
<sup>а</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52;

<sup>б</sup>Московська державна академія тонкої хімічної технології  
ім. М.В. Ломоносова,

Росія, 117571 Москва, просп. Вернадського, 86

Взаємодією 3-метил-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду, 3-хлор-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду, 3-(бромометил)-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду, 3-метил- або 3-хлор-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксидів з роданідом калію вперше одержано невідомі раніше сульфоленітїоціанати: 3-метил-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид, 3-хлор-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид і 3-(тіоціанатометил)-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид.

З метою пошуку біологічно активних речовин серед похідних тіолан- і тіолен-1,1-діоксидів раніше були синтезовані 3-тіоціанатотіолан-1,1-діоксид (1), 4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (2) та 3-(тіоціанатометил)-3-тіолен-1,1-діоксид (3) [1, 2]:



Сполуки 1–3 було одержано взаємодією відповідних бром- і тозилокситіолан- і тіолен-1,1-діоксидів з роданідами лужних металів. Результати біологічних досліджень показали високу фунгіцидну активність цих речовин [2].

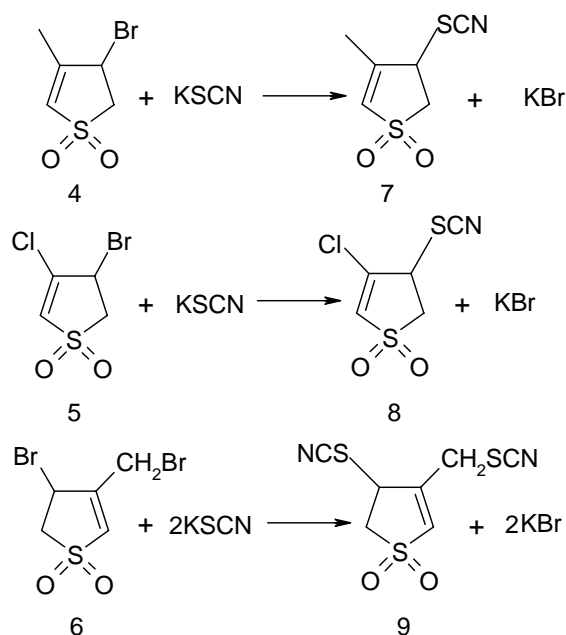
Ця робота є продовженням досліджень у напрямку одержання нових 1,1-діоксотіоленітїоціанатів, які крім роданогрупи містили б атом галогену чи аліфатичний радикал в молекулі та синтезу 1,1-діоксотіоленітїоціанатів.

Відомо, що алкілгалогеніди і ефіри сульфокислот взаємодіють з роданідами металів з утворенням алкілтіоціанатів [3–5], які при нагріванні, а досить часто і в ході реакції алкілгалогеніду з роданідом металу, ізомеризуються в ізотіоціанати. Чим рухливіший атом галогену в органічному галогені, тим легше утворюється ізотіоціанат [6].

Вихідними сполуками для синтезу нових тіоціанатів сульфолонового ряду вибрано доступні галогенпохідні: 3-метил-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксид (4), 3-хлор-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксид (5) та 3-(бромометил)-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксид (6).

Нами встановлено, що сполуки (4–6) взаємодіють з роданідом калію з утворенням відповідних тіоціанатів: 3-метил-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксиду (7), 3-хлор-

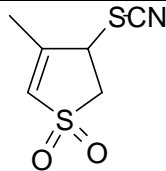
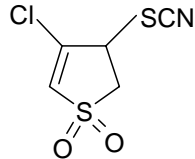
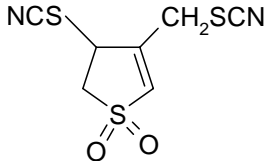
4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксиду (8) і 3-(тіоціанатометил)-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксиду (9):



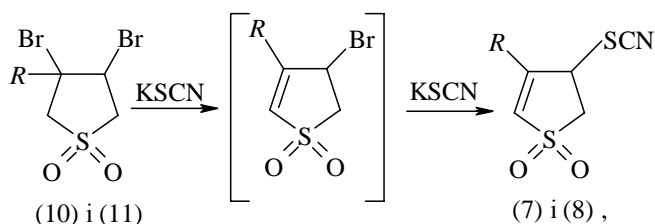
Реакцію проводили у киплячому етилацетаті, у діоксані чи ДМФА при 45–60 °С і еквімолярному співвідношенні реагентів. Як і у роботі [1], утворення сульфоленітїоціанатів не спостерігалось.

Ми передбачили також утворення сполук (7) і (8) при взаємодії 3,4-дибромпохідних тіолан-1,1-діоксиду (10) і (11) з роданідом калію за рахунок β-елімінування молекули галогеноводню, яке характерне для галогенпохідних сульфолану. Двогодинне нагрівання 3-метил- або 3-хлор-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксидів з KSCN у ДМФА при 50–60 °С приводило до утворення сполук (7) і (8). Можливо, реакція проходила через відщеплення молекули бромистого водню від відповідного дигалогенпохідного з наступним заміщенням алільного атому бромом на SCN-групу:

Таблиця 1. Деякі властивості тіоціанатів сульфолонового ряду

Номер сполуки	Структурна формула	Брутто-формула	Вихідна речовина	Температура плавлення, °C	Результат елементного аналізу, %		ІЧ-спектри поглинання, см <sup>-1</sup>	Вихід, %
					Обраховано	Знайдено		
7		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	4, KSCN	136–138 (CHCl <sub>3</sub> )	N – 7,40; S – 33,88	N – 7,41; S – 33,70	2170 (SCN-); 1620 (C=C)	55
			10, KSCN	139–140 (ІПС)	N – 7,40; S – 33,88	N – 7,38; S – 33,90	2160(SCN-); 1620 (C=C)	34
8		C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl	5, KSCN	147–148 (ІПС)	N – 6,68; S – 30,59	N – 6,80; S – 30,65	2170(SCN-); 1610 (C=C)	58
			11, KSCN	146–147 (ІПС)	N – 6,68; S – 30,59	N – 6,65; S – 30,60	2170(SCN-); 1610 (C=C)	40
9		C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6, KSCN	170–171 (ІПС)	N – 11,37; S – 39,04	N – 11,20; S – 37,38	2150(SCN-); 1620 (C=C)	60

Примітка. ІПС–ізопропілен



де  $R = \text{CH}_3$  (7) і (10);  $R = \text{Cl}$  (8) і (11).

Будова одержаних сполук підтверджена даними елементного аналізу, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, результати яких наведено у табл. 1 і 2. В ІЧ-спектрах синтезованих речовин (7)–(9) присутні інтенсивні смуги поглинання при  $2160\text{--}2170\text{ см}^{-1}$  (SCN-група), при  $1610\text{--}1630\text{ см}^{-1}$  (C=C - зв'язок) і смуги, що відповідають асиметричному при  $1300\text{--}1330\text{ см}^{-1}$  і симетричному при  $1120\text{--}1145\text{ см}^{-1}$  коливанням сульфонільної групи. Будова сполуки (9) також підтверджена даними спектроскопії ЯМР  $^{13}\text{C}$ , у спектрі якої присутні два сигнали SCN-груп (110 і 112 м. д.).

Таким чином, невідомі раніше 1,1-діоксотіоленілітіоціанати можуть бути синтезовані внаслідок взаємодії доступних галогенпохідних сульфолану-2 з роданідом калію і рекомендовані як біологічно активні речовини.

Таблиця 2. Результати ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопії сульфоленілітіоціанатів

Номер сполуки	Хімічний зсув та його віднесення
7	Спектр знято в $\text{CDCl}_3$ . 6,6 с. (1H, вініл); 4,35 д.д. (1H, CH); 3,86 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове); 3,55 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове); 2,15 с. (3H, $\text{CH}_3$ )
8	Спектр знято в $\text{DMCO-D}_6$ . 8,0 с (1H, вініл); 5,2 д.д. (1H, CH); 4,26 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове); 3,85 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове)  Спектр знято в $\text{CDCl}_3$ . 6,9 с (1H, вініл); 5,05 д.д. (1H, CH); 4,05 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове); 3,8 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове)
9	Спектр знято в $\text{DMCO-D}_6$ . 7,6 с (1H, вініл); 5,05 д.д. (1H, CH); 3,7 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове); 4,22 д.д. (1H, $\text{CH}_2$ сульфоланове); 4,3 д.д. (1H, $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 4,05 д.д. (1H, $\text{CH}_2\text{Br}$ )

#### Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук одержано на спектрометрах Srescord-80 та UR-20 у таблетках KBr, спектри ПМР – на імпульсному спектрометрі “Bruker DPX-300” з робочою частотою для  $^1\text{H}$  300 і 75МГц для  $^{13}\text{C}$  у розчині  $\text{DMSO-D}_6$  або  $\text{CDCl}_3$  відносно ТМС.

3-Метил-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (7). а) Суміш 2,1 г (0,01 моль) 3-метил-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду (4) і 1,5 г (0,015 моль) роданіду калію кип'ятили у 25 мл етилацетату 10 год. Осад калію бромистого відфільтрували. Фільтрат упарили у вакуумі досуха, твердий залишок промили водою. Осад відділили, висушили і перекристалізували з хлороформу. Одержано 1,03 г тіоціанату (7). Вихід – 55 %,  $t_{\text{пл}} = 136\text{--}138\text{ }^\circ\text{C}$ .

б) Суміш 2,92 г (0,01 моль) 3-метил-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксиду і 1,94 г (0,02 моль) роданіду калію в 15 мл ДМФА нагрівали 2 год при  $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ . Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 0,65 г тіоціанату (7). Вихід – 34 %,  $t_{\text{пл}} = 139\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ .

3-Хлор-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (8). а) Суміш 4,32 г (0,02 моль) 3-хлор-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду і 2,91 г (0,03 моль) роданіду калію в 30 мл ДМФА перемішували 1 год при кімнатній температурі. Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 2,4 г тіоціанату (8). Вихід – 58 %,  $t_{\text{пл}} = 147\text{--}148\text{ }^\circ\text{C}$ .

б) Суміш 3,11 г (0,01 моль) 3-хлор-3,4-дибромтіолен-1,1-діоксиду (11) і 1,94 г (0,02 моль) роданіду калію в 15 мл ДМФА нагрівали 2 год при  $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ . Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілену. Одержано 0,8 г тіоціанату (8). Вихід – 40 %,  $t_{\text{пл}} = 146\text{--}149\text{ }^\circ\text{C}$ .

3-(Тіоціанатометилен)-4-тіоціанато-2-тіолен-1,1-діоксид (9). Суміш 1,61 г (0,005 моль) 3-(бромометилен)-4-бром-2-тіолен-1,1-діоксиду і 0,97 г (0,01 моль) роданіду калію в 15 мл ДМФА перемішували 25 хв при  $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ . Осад KBr відфільтрували. До фільтрату додали 50–60 мл води. Осад перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 0,7 г тіоціанату (9). Вихід – 60 %,  $t_{\text{пл}} = 170\text{--}171\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Література

- Пархоменко П.И., Безменова Т.Э., Лукашов С.М. и др., *Укр. хим журн.*, 1982, **48** (6), 662–663.
- Лукашов С.М., Пархоменко П.И., Усенко Ю.Н. и др., *А.с. 522605 СССР, Оpubл. 1981, Бюл. №15*, 286.
- Knoke D., Kottke K., Pohloudek-Fabini R., *Pharmazie*, 1973, **28** (9), 574–584.
- Harusawa Shinya, Shioiri Takayuki, *J. Synth. Org. Chem. Jap.*, 1981, **39** (8), 741–753.
- Хатанака Хироси, *Пат. 58-1115 Япония, Оpubл. 10.01.83*
- Масуда Хидэки, Цуда Тору, Татиба Хидэки, Михара Самору, *Заявка 2221255 Япония, Оpubл. 04.09.90*

Надійшла до редакції 31 жовтня 2001 р.

## Синтез тиоцианатов сульфолонового ряда

*П.И. Пархоменко<sup>a</sup>, О.А. Мусиенко<sup>a</sup>, С.Н. Курильчик<sup>a</sup>, Л.М. Криль<sup>a</sup>,*

*В.И. Пархоменко<sup>a</sup>, Е.Н. Евстигнеева<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52;*

*<sup>b</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова,  
Россия, 117571 Москва, просп. Вернадского, 86*

Взаимодействием 3-метил-4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида, 3-хлор-4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида, 3-(бромометил)-4-бром-2-тиолен-1,1-диоксида, 3-метил- или 3-хлор-3,4-дибромтиолен-1,1-диоксидов с роданидом калия впервые получены неизвестные ранее сульфоленилтиоцианаты: 3-метил-4-тиоцианато-2-тиолен-1,1-диоксид, 3-хлор-4-тиоцианато-2-тиолен-1,1-диоксид и 3-(тиоцианатометил)-4-тиоцианато-2-тиолен-1,1-диоксид.

## The Synthesis of Thiocyanates of Sulfolenes

*P.I. Parkhomenko<sup>a</sup>, O.A. Musienko<sup>a</sup>, S.N. Kurilchik<sup>a</sup>, L.M. Krii<sup>a</sup>, V.I. Parkhomenko<sup>a</sup>, E.N. Evstigneeva<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
<sup>a</sup>1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52;*

*<sup>b</sup>M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Chemical Technology,  
86, prosp. Vernadskogo, Moscow, 117571, Russia*

Earlier unknown sulfolenylthiocyanates 3-methyl-4-thiocyanato-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-chlor-4-thiocyanato-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-(thiocyanatomethylene)-4-thiocyanato-2-thiolen-1,1-dioxide have been obtained by reaction of 3-methyl-4-brom-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-chlor-4-brom-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-(bromomethylene)-4-brom-2-thiolen-1,1-dioxide, 3-methyl- or 3-chlor-3,4-dibrom-2-thiolen-1,1-dioxide with potassium rodanide.

## НОВА ЕФЕКТИВНА БІОТЕХНОЛОГІЯ НА СЛУЖБІ ЕКОЛОГІЇ !

Відділом мікробіології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України (Гвоздяк П.І.) та лабораторією екологічних досліджень Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Павленко М.І.) розроблена та впроваджена на АТП–13060 м. Києва біотехнологія очищення води від нафтопродуктів. Вона базується на використанні асоціації нафтоокиснюючих мікроорганізмів, які іммобілізовані на водонерозчинних насадках типу “ВІЯ”, що розміщені в спеціальних конструкціях – “Вежах”.

Забруднена нафтопродуктами вода після попереднього механічного очищення у відстійниках проходить через два біофільтри “Вежа”, де очищається від вуглеводневих забруднень і повторно використовується для миття автотранспорту.

Телефон: 444-35-79, 559-70-03