

УДК 547.562:547.566:547.269.1

ГЕКСИЛТИИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ

© 2015 г. И. М. Габбасова, Л. А. Баева¹, З. Ф. Рахимова, Е. А. Кантор², Н. К. Ляпина¹

Башкирский государственный медицинский университет, Уфа

¹Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

E-mail: innik_r@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2014 г.

Взаимодействием аллиловых эфиров фенолов с гексантиолом в присутствии азодиизобутиронитрила (АИБН) региоселективно получены 3-(гексилтио)пропиловые эфиры фенолов, представляющие интерес в качестве флотореагентов.

Ключевые слова: аллиловые эфиры, фенолы, азодиизобутиронитрил, флотореагенты.

DOI: 10.7868/S0028242115010049

Производные простых и сложных серо- и фенолсодержащих эфиров проявляют свойства регуляторов роста растений, фунгицидов и нематоцидов [1], гибридных антиоксидантов [2], термостабилизаторов полимеров [3]. Одним из известных способов получения алкилтиоэтиловых эфиров фенола является взаимодействие алкантиолов с галоидалкильными эфирами фенола [1].

В настоящей работе изучена возможность синтеза ранее неизвестных алкилтиопропиловых эфиров фенолов присоединением гексантиола к аллилфениловым эфирам по методу, разработанному для аллилфенолов [4, 5]. Доступные аллилфениловые эфиры все чаще используются в синтезе разнообразных практически полезных соединений [6–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на Specord M-80. Спектры ЯМР ¹³C и ¹H — на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 75 и 300 МГц соответственно, внутренний стандарт — ТМС, растворитель — CDCl₃. ГЖХ анализ проводили на хроматографе Chrom-5, колонка 1 м × 5 мм, неподвижная фаза — карбовакс 20М (20%) на носителе Inerton, детектор — пламенно-ионизационный, газ-носитель — азот. Хроматомасс-спектрометрическое исследование осуществляли на приборе Agilent в режиме полного сканирования в диапазоне 28–600 *m/z*, ионизация ЭУ, 70 эВ, хроматографическая колонка HP-5MS 30 м × 5 мм, толщина неподвижной жидкой фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, температура инжектора 250°C, температура ионного источника 230°C.

Аллиловые эфиры фенола (1), 2-трет-бутил- (2), 4-трет-бутил- (3) и 2,4-ди-трет-бутилфенолов (4) синтезировали из соответствующих фенолов с использованием 3-хлорпропена-1 по методике [10].

3-(Гексилтио)пропиловые эфиры фенолов (5–8) получали тиолированием аллилфениловых эфиров с помощью гексантиола в присутствии азодиизобутиронитрила (АИБН) в атмосфере аргона при 75–80°C в течение 30 ч по методике, описанной в [5].

3-(Гексилтио)пропиловый эфир фенола (5) — выход 95%, n_D^{20} 1.5255, d_4^{20} 0.989. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1244 (Ar–O–C), 1496 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, C¹¹H₃, ³J = 6.5 Гц), 1.30 (м, 6H, C^{8–10}H₂), 1.59 (м, 2H, C⁷H₂), 2.20 (м, 2H, C³H₂), 2.62 (м, 4H, C^{4,6}H₂), 4.07 (т, 2H, C²H₂, ³J = 6.1 Гц), 6.8–7.3 (м, 5H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.12 (C¹¹); 22.63 (C¹⁰); 28.64, 29.43, 29.67, 31.50, 32.29 (C^{3,4,6–8}); 66.20 (C²); 114.53, 120.85, 129.48 (CHAr); 158.92 (CAr). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 252 (31) [M]⁺, 159 (100), 94 (15), 75 (14), 43 (9). Найдено (%): C 71.04, H 9.15, S 12.35. C₁₅H₂₄SO. Вычислено (%): C 71.43, H 9.52, S 12.70

3-(Гексилтио)пропиловый эфир 2-трет-бутилфенола (6) — выход 85%, n_D^{20} 1.4998, d_4^{20} 0.939. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1230 (Ar–O–C), 1489 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90 (т, 3H, CH₃, ³J = 6.6 Гц), 1.30 (м, 6H, C^{8–10}H₂), 1.41 (с, 9H, C¹(CH₃)₃), 1.59 (м, 2H, C⁷H₂), 2.10 (м, 2H, C³H₂), 2.62 (м, 4H, C^{4,6}H₂), 4.09 (т, 2H, C²H₂, ³J = 6.0 Гц), 6.8–7.3 (м, 4H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.08 (C¹¹); 22.59

(C¹⁰); 28.60, 29.07, 29.67, 29.73, 31.49, 32.24 (C^{3,4,6-9}); 29.91 (C(CH₃)₃); 34.82 (C(CH₃)₃); 66.16 (C²); 111.81, 120.26, 126.59, 127.01 (CHAr); 137.83, 157.60 (CAr). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 308 (20) [M]⁺, 159 (100), 135 (11), 75 (15), 43 (10). Найдено (%): С 73.65, Н 10.02, S 10.05. C₁₉H₃₂SO. Вычислено (%): С 74.03, Н 10.39, S 10.39.

3-(Гексилтио)пропиловый эфир 4-*трет*-бутилфенола (7) — выход 85%, *n*_D²⁰ 1.5201, *d*₄²⁰ 0.975. ИК-спектр, *v*, см⁻¹: 1246 (Ag—O—C), 1512 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м.д.: 0.91 (т, 3H, CH₃, ³*J* = 6.7 Гц), 1.35 (м, 6H, C⁸⁻¹⁰H₂), 1.41 (с, 9H, C¹(CH₃)₃), 1.62 (м, 2H, C⁷H₂), 2.10 (м, 2H, C³H₂), 2.62 (м, 4H, C^{4,6}H₂), 4.07 (т, 2H, C²H₂, ³*J* = 6.1 Гц), 6.8–7.3 (м, 4H, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, *δ*, м.д.: 13.96 (C¹¹); 22.47 (C¹⁰); 28.52, 28.52, 29.37, 29.54, 31.43, 32.15 (C^{3,4,6-9}H₂); 31.36 (C(CH₃)₃); 33.92 (C(CH₃)₃); 66.13 (C²); 113.86, 126.08 (CHAr); 143.19, 156.55 (CAr). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 308 (16) [M]⁺, 159 (100), 135 (5), 75 (17), 43 (11). Найдено (%): С 73.70, Н 9.98, S 10.01. C₁₉H₃₂SO. Вычислено (%): С 74.03, Н 10.39, S 10.39.

3-(Гексилтио)пропиловый эфир 2,4-ди-*трет*-бутилфенола (8) — выход 65%, *n*_D²⁰ 1.4790, *d*₄²⁰ 0.902. ИК-спектр, *v*, см⁻¹: 1234 (Ag—O—C), 1498 (Ar). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м.д.: 0.91 (т, 3H, CH₃, ³*J* = 6.7 Гц), 1.3 и 1.4 (с и с, 18H, 2C¹(CH₃)₃), 1.35 (м, 6H, C⁸⁻¹⁰H₂), 1.60 (м, 2H, C⁷H₂), 2.10 (м, 2H, C³H₂), 2.64 (м, 4H, C^{4,6}H₂), 4.09 (т, 2H, C²H₂, ³*J* = 6.0 Гц), 6.8–7.4 (м, 3H,

Ar). Спектр ЯМР ¹³C, *δ*, м.д.: 14.01 (C¹¹); 22.52 (C¹⁰); 28.55, 29.07, 29.62, 29.76, 31.41, 32.19 (C^{3,4,6-9}H₂); 29.92, 31.56 (2C(CH₃)₃); 34.20, 35.00 (2C(CH₃)₃); 66.10 (C²); 111.06, 111.78, 123.82 (CHAr); 136.95, 142.36, 155.27 (CAr). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 364 (20) [M]⁺, 159 (100), 75 (10), 57 (14), 43 (8). Найдено (%): С 75.41, Н 10.55, S 8.30. C₂₃H₄₀SO. Вычислено (%): С 75.82, Н 10.99, S 8.79.

2-(Гексилтио)пропиловый эфир фенола (9). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 252 (0.5) [M]⁺, 159 (100), 89 (25), 75 (15), 43 (16).

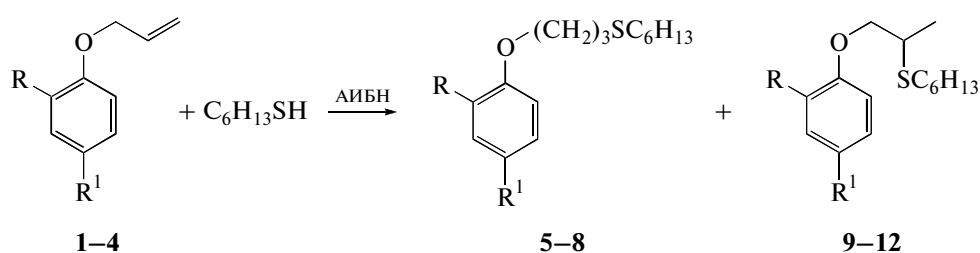
2-(Гексилтио)пропиловый эфир 2-*трет*-бутилфенола (10). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 308 (0.1) [M]⁺, 159 (100), 89 (18), 75 (8), 43 (9).

2-(Гексилтио)пропиловый эфир 4-*трет*-бутилфенола (11). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 308 (0.6) [M]⁺, 159 (100), 89 (19), 75 (7), 43 (9).

2-(Гексилтио)пропиловый эфир 2,4-ди-*трет*-бутилфенола (12). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 364 (0.4) [M]⁺, 159 (100), 89 (13), 75 (5), 43 (8).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие аллиловых эфиров фенола (1), 2-*трет*-бутил- (2), 4-*трет*-бутил- (3) и 2,4-ди-*трет*-бутилфенолов (4) с эквимольным количеством гексантиола в присутствии АИБН в атмосфере аргона при 75–80°C в течение 30 ч протекает с образованием соответствующих 3-(гексилтио)пропиловых эфиров фенолов 5–8:



R = R₁ = H (1, 5, 9); R = *t*-Bu, R₁ = H (2, 6, 10); R = H, R₁ = *t*-Bu (3, 7, 11); R = R₁ = *t*-Bu (4, 8, 12).

Присоединение гексантиола к двойной связи аллиловых эфиров фенолов протекает региоселективно, поскольку во всех случаях выход фенолов 5–8 составляет 65–95%, а выход 2-(гексилтио)пропиловых эфиров фенолов 9–12 не превышает 4–6%. Относительная реакционная способность аллилфениловых эфиров в реакции гексилтиолирования уменьшается в ряду соединений: 1 > 2 = 3 > 4. По сравнению с 2-аллил-4-*трет*-бутил- и 2-аллил-6-*трет*-бутилфенолами, для которых выход продуктов тиолирования составляет 90 и 50% соответственно [5], реакционная способность *орто*- и

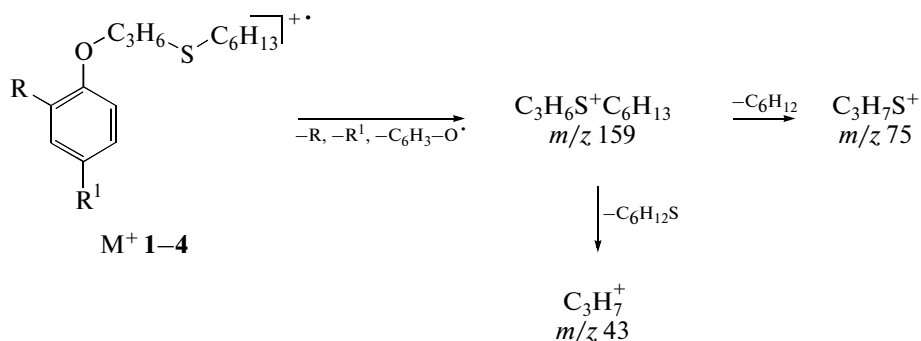
пара-замещенных аллиловых эфиров фенола 2 и 3 не различается.

Состав и строение синтезированных соединений 5–8 подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H-, ¹³C- и хроматомасс-спектров. По сравнению с аллиловыми эфирами фенолов 1–4 в ИК-спектрах продуктов тиолирования 5–8 исчезают полосы поглощения двойной связи при 1640 и 912–920 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений 1–4 отсутствуют соответственно сигналы олефиновых протонов и углеродных атомов, но наблюдаются химические

сдвиги метильных [δ 0.89 (5), 0.90 м.д. (6–8)], метиленовых (1.30–4.10 м.д.) протонов и девяти углеродных атомов (δ 13.19–66.20 м.д.) (гексилтио)пропоксигруппы.

В масс-спектрах 3-(гексилтио)пропиловых эфиров фенолов 5–8 наблюдаются пики моле-

кулярных ионов M^+ 252, 30% (5), 308, 24 и 29% (6, 7) и 364, 27% (8), а также пики диагностических фрагментов состава $C_3H_6SC_6H_{13}$, $(C_3H_7S)^+$, $(C_3H_7)^+$ с массами 159, 75 и 43 соответственно, образующихся, как и ожидалось [11], при разрыве связей С–О и С–S:



R = R¹ = H (5); R = *t*-Bu, R¹ = H (6); R = H, R¹ = *t*-Bu (7); R = R₁ = *t*-Bu (8).

Соединения 9–12 в индивидуальном виде не выделялись. Факт их образования подтвержден ГХ-МС. В противоположность 3-(гексилтио)-, молекулярные ионы 2-(гексилтио)пропиловых эфиров фенолов 9–12 обладают низкой устойчивостью к электронному удару (интенсивность пика M^+ составляет 0.1–0.6%). Как и для 3-(гексилтио)-, первичное направление распада молекулярного иона 2-(гексилтио)пропиловых эфиров фенолов связано с отрывом фенокси-, *трет*-бутил- или ди-*трет*-бутил-феноксигрупп и образованием иона $[C_3H_6SC_6H_{13}]^+$, имеющего максимальную интенсивность.

Полученный 3-(гексилтио)пропиловый эфир фенола 9 испытан при флотации угля кузбасского месторождения [12]. Показано, что использование соединения 9 (без выделения из реакционной смеси) в качестве вспенивателя-собираателя по сравнению с тракторным керосином в смеси с кубовым остатком производства бутиловых спиртов позволяет увеличить извлечение угля на 3.1% и снизить расход реагента в 1.5 раза.

Таким образом, присоединение гексантиола к аллиловым эфирам фенола в присутствии АИБН протекает региоселективно с преимущественным образованием продуктов против правила Марковникова. Полученные 3-(гексилтио)пропиловые эфиры фенолов могут найти практическое применение в качестве флотореагентов, регуляторов роста растений, фунгицидов, нематоцидов, а также полупродуктов в органическом синтезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лысенко В.П., Карабанов Ю.В., Петренко В.С., Голубов Ю.Г., Борисенко В.П., Черепенко Т.И., Протопопова Г.В., Танищоренко Е.В., Панасюк А.И. // А.с. 959391 СССР. 1984. Б.И. 1984. № 17. С.149.
2. Просенко А.Е. Авт. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Новосибирский государственный педагогический университет. 2010.
3. Кириллова Э.И., Лугова Л.И., Коптюг В.А., Ленина Е.С., Кузнецова С.В., Малахова Г.П., Ким А.М., Просенко А.Е., Крысин Д.П. // А.с. 1118654 СССР. 1984. Б.И. 1984. № 38. С. 46.
4. Юсубов Н.Н., Байрамов М.Р. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. № 9. С. 1437.
5. Рахимова И.М., Баева Л.А., Хайруллина В.Р., Галкин Е.Г., Кантор Е.А., Ляпина Н.К., Герчиков А.Я. // ЖПХ. 2012. Т. 85. Вып. 7. С. 1192.
6. Савоськин В.М., Гондаревская Н.П., Борбулевич А.И., Проценко Е.И., Шевчук Л.Н., Лунев Л.В. // А.с. 690000 СССР 1979. Б.И. 1979. № 37. С. 41.
7. Петрушкина Е.А., Калинин В.Н. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 10. С. 1659.
8. Okazaki K., Oshima S., Kitamura N. // J. Pharm. Soc. Japan. 1962. V. 72. P. 1039.
9. Ziegler F.E. // Acc. Chem. Res. 1977. V. 10. P. 227.
10. Ганиуллина Э.Р. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет. 2008.
11. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. С. 438.
12. Петухов В.Н., Кантор Е.А., Рахимова И.М., Вороненко Б.И., Баева Л.А. // Пат. 2457905 РФ. 2012. РЖХим. 2013. 19П. 133П.