

## СИНТЕЗ ФЕНОЛСУЛЬФИДОВ ГОМОЛИТИЧЕСКИМ ТИИЛИРОВАНИЕМ АЛЛИЛФЕНОЛОВ АЛИФАТИЧЕСКИМИ ТИОЛАМИ

О.Н.ДЖАВАДОВА, М.Р.БАЙРАМОВ, А.М.МАГЕРРАМОВ,

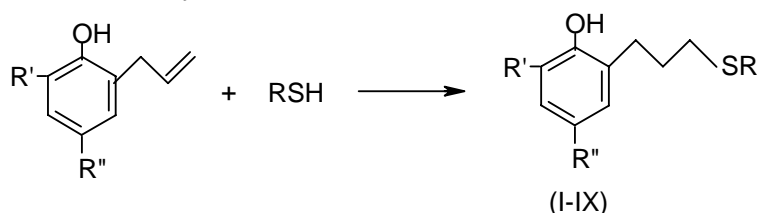
Р.А.ГУСЕЙНОВА, М.А.АГАЕВА

Проведены реакции гомолитического тиолирования аллилфенолов амил-, нонил- и додецилтиолами в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты. Выходы фенолсульфидов составляют 58,7-77,4% (от теорет.). Полученные фенолсульфиды охарактеризованы физико-химическими показателями ( $T_{\text{кип}}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ). Их структуры установлены ИК- и ЯМР-спектроскопией и окислением до соответствующих сульфонов.

Среди органических серосодержащих соединений, используемых в качестве антиокислительных и противокоррозионных присадок к топливам и маслам, стабилизаторов полимерных материалов и др., важное место занимают производные фенолов, содержащие активные атомы (серу, азот и др.) [1-4].

Одним из удобных способов введения атомов серы в структуры фенолов является реакция гомолитического тиолирования аллилфенолов различными тиолами в присутствии инициаторов или под действием УФ-облучения [5].

С целью синтеза новых фенолсульфидов нами осуществлены реакции гомолитического присоединения различных алифатических тиолов к о-аллилфенолам в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты по нижеследующей схеме:



где  $R'=R''=H$ ,  $R=C_5H_{11}$  (I);  $C_9H_{19}$  (II);  $C_{12}H_{25}$  (III)

$R'=H$ ,  $R''=CH_3$ ;  $C_5H_{11}$  (IV);  $C_9H_{19}$  (V);  $C_{12}H_{25}$  (VI)

$R'=CH_3$ ,  $R''=H$ ,  $C_5H_{11}$  (VII);  $C_9H_{19}$  (VIII);  $C_{12}H_{25}$  (IX)

Условия тиолирования: температура  $80^{\circ}C$ , соотношение реагентов- эквимолярное, количество инициатора 0,5% в расчете на смесь аллилфенола и тиола, продолжительность реакции 25 час.

Физико-химические константы синтезированных фенолсульфидов приводятся в нижеследующей таблице.

**Таблица**

**Характеристики сульфидов, полученных присоединением  
некоторых тиолов к аллилфенолом**

№	Название соединения	Выход, % (от теорет.)	Температура кипения, при ост. давл. 2 мм. рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>
1.	1-(2-гидроксифенил)-4-тианонан	77,4	171	1,5235	984,6
2.	1-(2-гидроксифенил)-4-тиатридекан	71,6	215-217	1,5192	967,9
3.	1-(2-гидроксифенил)-4-тиагексадекан	70,9	234-236	1,5074	938,5
4.	1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-тионан	72,2	185-187	1,5394	1002
5.	1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-тиатридекан	59,8	212-215	1,5202	968,1
6.	1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4-тиагексадекан	57,2	232-235	1,5100	923,8
7.	1-(2-гидрокси-3-метилфенил)-4-тианонан	71,0	183-185	1,5398	1001
8.	1-(2-гидрокси-3-метилфенил)-4-тиатридекан	61,4	213-215	1,5231	968,4
9.	1-(2-гидрокси-3-метилфенил)-4-тиагексадекан	58,7	234-237	1,5125	924,2

Как видно из таблицы, наилучшие данные по выходам целевых фенолсульфидов (более 70%) достигаются при проведении реакции тиолирования о-аллилфенола амилтиолам.

Увеличение длины алкильного заместителя в структуре тиола и наличие метильной группы в ароматическом кольце аллилфенола оказывает некоторое замедляющее действие на течение реакции тиолирования, что отражается на снижении выходов фенолсульфидов. Установлено, что с увеличением молекулярных масс синтезированных фенолсульфидов значения плотности и показателя преломления падают. Структуры полученных соединений установлены ИК- и ЯМР-спектроскопией и химическими превращениями в соответствующие сульфоны.

В ИК-спектре (амилтиола) в области 3550-3100см<sup>-1</sup> обнаружена широкая полоса поглощения, относящаяся к фенольному гидроксилу. Полосы поглощения, относящиеся к С=С связям ароматического кольца проявляются при 1600 см<sup>-1</sup>, 1580 см<sup>-1</sup>, 1500 см<sup>-1</sup> и 1445см<sup>-1</sup>. Сигнал, вызванный внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н связей, наблюдаются при 945 см<sup>-1</sup> и подтверждает наличие орто-замещения в бензольном кольце. В области 3000-2850 см<sup>-1</sup> обнаружены полосы, относящиеся к валентным колебаниям С-Н связей метильной и метиленовой групп орто-заместителя. Указанные группы поглощают также при 1450 см<sup>-1</sup>. Эти поглощения связаны с метиленовыми ножничными колебаниями и метиль-

ными асимметричными деформационными колебаниями. 1,2-замещенному бензольному кольцу отвечает полоса поглощения  $750\text{ см}^{-1}$ . Наличие C-S связи в тиолированном соединении подтверждается полосой поглощения при  $620\text{ см}^{-1}$ .

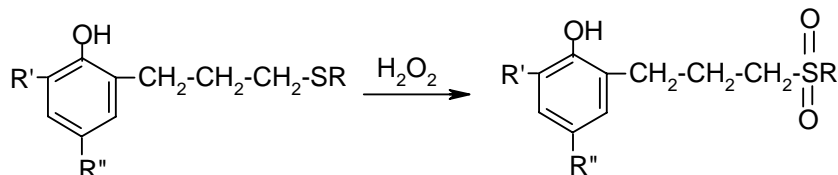
В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре 1-(2-гидроксифенил)-4-тианонана (соед. I) наблюдаются следующие химические сдвиги  $\delta$ , м.д.

0,78 т (3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1,3 м (6H,  $-\text{CH}_2$ ); 1,76 м (2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ); 2,35 т (4H,  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ); 2,56 т (2H,  $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ); 6,37 с (1H,  $-\text{OH}$ ); 6,76 м (4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4$ )

В соединениях II-IX наряду с вышеуказанными сигналами обнаружены также дополнительно следующие сигналы:

1,52 м (8H,  $4\text{CH}_2$ ) (соед. II); 1,3 м (12H,  $6\text{CH}_2$ ) (соед. III); 2,25 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ), 6,8 с (1H, аром), 6,9 д (2H, аром) (соед. IV); 1,54 м (8H,  $4\text{CH}_2$ ), 2,25 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ) (соед. V); 1,28 м (12H,  $6\text{CH}_2$ ), 2,27 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ) (соед. VI); 2,24 м (3H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ), 6,9-7,0 м (3H, аром.) (соед. VII); 1,53 м (8H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ), 2,25 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ) (соед. VIII); 1,29 м (12H,  $6\text{CH}_2$ ), 2,23 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ) (соед. IX).

С целью установления структур синтезированных фенолсульфидов химическим способом были приведены реакции окисления некоторых из них (вплоть до сульфонов).



где  $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ,  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$  (X)

$\text{R}''=\text{H}$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$  (XI)

$\text{R}''=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$  (XII)

$\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ,  $\text{R}=\text{C}_9\text{H}_{19}$  (XIII)

Полученные соединения (X-XIII) представляют собой кристаллические вещества белого цвета. Соединения (X) - 1-(2-гидроксифенил)-4,4-диокси-4-тианонан (выход 53,1%). Соединения (XI) - 1-(2-гидрокси-3-метилфенил)-4,4-диокси-4-тианонан (выход 62,8%). Соединения (XII) - 1-(2-гидрокси-5-метилфенил)-4,4-диокси-4-тианонан (выход 60,3%). Соединения (XIII) - 1-(2-гидроксифенил)-4,4-диокси-4-тиатридекан (выход 45,2%).

Температура плавления вышеуказанных сульфонов соответственно  $73-74^\circ\text{C}$ ,  $85-86^\circ\text{C}$ ,  $83-84^\circ\text{C}$ ,  $50-51^\circ\text{C}$ .

Как известно [6], сульфоны являются важным классом органических синтонов, которые используются при синтезе различных биологически активных соединений. Наличие в структурах полученных нами сульфонов наряду с сульфониальной группой также и фенольного гидроксила позволит осуществить различные их превращения с получением новых соединений с полезными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Кулиев, Химия и технология присадок к маслам и топливам Л.: Химия, 1985, с. 107.
2. А.Е.Просенко, П.И.Пинько, Пути синтеза новых рядов тиаалкилфенолов и исследование их свойств. В сборнике научных трудов 13<sup>ой</sup> Международной конференции по химии соединений фосфора и 4<sup>ой</sup> Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. Санкт-Петербург, Изд. НИИХ СПбГУ, 2002, с. 71.
3. Е.И.Терах, А.Е.Просенко, Изучение взаимосвязи структура- антиоксидантные свойства новых рядов серосодержащих производных фенолов. Там же, с. 78.
4. Заявка 2000125657/04 России, Стабилизаторы для эмульсионных каучуков, синтетического латекса и натурального каучукового латекса, МПК<sup>7</sup> C08 L 7/02, 2003//РЖХ, 2003, 03.19.-19У4П.
5. Н.Н.Юсубов, М.Р.Байрамов, Алкилтилирование аллилфенолов, ЖОрХ, 1996, т.32, вып.9, с. 1437-1438
6. Е.Н.Прилежаева, Химия сульфоксидов и сульфонов. В сб. Получение и свойства органических соединений серы. Ред. Л.И.Беленький, М. Химия, 1998, 115 с.

### ALLİL FENOLLARIN ALİFATİK TIOLLARLA HOMOLİTİK TİLLƏŞMƏSİLƏ FENOLSULFİDLƏRİN SİNTEZİ

O.N.CAVADOVA, M.R.BAYRAMOV, A.M.MƏHƏRRƏMOV,  
R.Ə.HÜSEYNOVA, M.A.AĞAYEVA

#### ANNOTASIYA

Allilfenolların inisiator (azoizoyağ turşusunun dinitrili) iştirakında amil-, nonil- və dodesiltiollarla homolitik tiilləşmə reaksiyası aparılmışdır. Fenolsulfidlərin çıxımı 58,7-74,4% (nəzəriyə görə) təşkil edir. Alınmış fenolsulfidlər fiziki-kimyəvi göstəricilərlə ( $T_{qay.}$ ,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ) xarakterizə olunur. Onların quruluşu İQ-, NMR-spektroskopiyalarının köməyi və eləcə də sulfonlara qədər oksidləşmə yolu ilə müəyyən edilmişdir.

### SYNTHESIS OF PHENOLSULFIDES BY THE HOMOLYTIC THIOLATION OF ALLYLPHENOLS WITH ALIPHATIC THIOLS

O.N.GAVADOVA, M.R.BAYRAMOV, A.M.MAGERRAMOV,  
R.A.HUSEYNOVA, M.A.AGAYEVA

#### ABSTRACT

The reactions homolytic thiolation of allylphenols with amyl-, nonyl and dodecylthiols are conducted in the presence of azoisobutyric acid dinitrile as an initiator. The yield of phenolsulfides are 58,7-77,4 % (to theoretical). Obtained phenolsulfides are described by physico-chemical parameters (b.p.,  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ ). Their structure are established IR- and NMR-spectroscopy and oxidation up to the conforming sulfones.