

### СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А.М.МАГЕРРАМОВ, М.Н.МАГЕРРАМОВ, И.А.АЛИЕВ,  
И.М.АХМЕДОВ, А.Г.ЛЮТФАЛИЕВ, М.А.АХУНДОВА

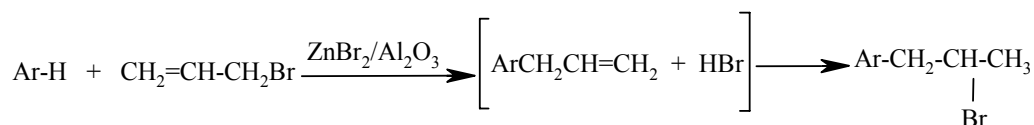
*Бакинсий Государственный Университет*

*idrismecid@yahoo.com*

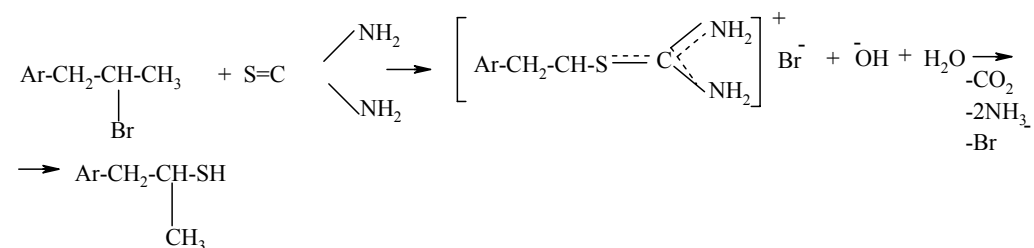
На основе реакции 1-арил-2-бромпропанов с тиокарбамидом получены 1-арил-2-меркаптопропаны. Реакцией 1-фенил-2-меркаптопропана с этиленхлоргидрином, хлоруксусной кислотой, бромистым аллилом и эпихлоргидрином синтезированы соответствующие соединения.

Галогеналкилароматические соединения, содержащие атомы галогена в боковой цепи в строго определенном положении представляют большой интерес в качестве сырья для получения различных труднодоступных органических соединений. В этой связи в продолжение наших прежних работ [1, 2] настоящая работа посвящена синтезу некоторых тиолов и их производных на основе

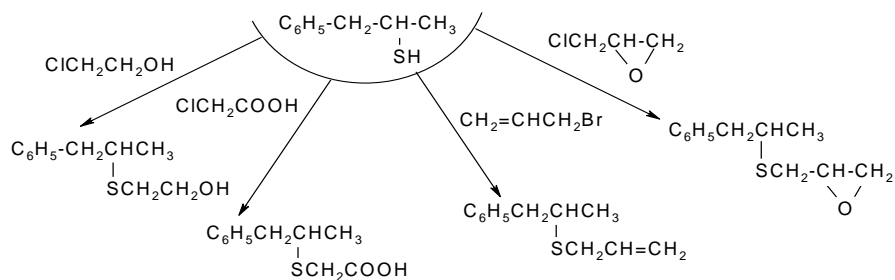
1-арил-2-бромпропанов. 1-арил-2-бромпропаны были получены бромпропилированием бензола, толуола, этил-, изопропилбензолов, орто-, мета- и пара-силолов бромистым аллилом в присутствии бромистого цинка, отложенного на окиси алюминия по реакции [3]:



Ароматические тиолы получены взаимодействием 1-арил-2-бромпропанов с тиомочевинной через тиурониевые соли по методике [4]:



Синтезированный 1-фенил-2-меркаптопропан подвергли превращению по схеме:



Структуры синтезированных соединений изучены методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопией.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker-300.

**Синтез 1-арил-2-меркаптопропанов.** Смесь 0,11 моль тиокарбамида, 25 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 0,1 моль 1-арил-2-бромпропана перемешивали 20 ч при слабом кипении смеси. Затем к смеси прибавляли 30 мл 5N раствор NaOH и перемешивание продолжали еще 2 ч. После охлаждения реакционную смесь подкисляли 2N HCl, меркаптановый слой отделяли, водный трижды экстрагировали эфиром, оба слоя объединяли, промывали водой и сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После отгонки эфира 1-арил-2-меркаптопропан выделяли разгонкой под вакуумом. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре ароматических тиолов обнаружены сигналы протонов фрагментов: -SH (синглет  $\delta$ , 1.5 м.д.), метильной группы  $>\text{CH}-\text{CH}_3$  (дублет  $\delta$ , 1.41 м.д.), метиновой группы (мультиплет  $\delta$ , 3.11 м.д.) и метиленовой группы  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_3$  в виде АВ дублет-дублета при 2.75 м.д.

Выходы и физико-химические показатели синтезированных тиолов показаны в табл. 1.

Таблица 1

#### Выходы и физико-химические показатели синтезированных тиолов

1-арил-2-меркаптопропаны	Выход, %	$T_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}/5$ мм рт. с.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
1-фенил-2-меркаптопропан	86,0	73-74/8	0,9969	1,5440
1-толуил-2-меркаптопропан	78,8	84-85	0,9842	1,5420
1-(этилфенил)-2-меркаптопропан	76,6	95-96	0,9725	1,5370
1-кумил-2-меркаптопропан	75,0	112-114	0,9599	1,5305
1-(о-ксилил)-2-меркаптопропан	84,0	105-106	0,9880	1,5440
1-(м-ксилил)-2-меркаптопропан	72,8	101-102	0,9850	1,5430
1-(п-ксилил)-2-меркаптопропан	76,2	96-97	0,9825	1,5410

Синтез 1-фенил-2-(2<sup>1</sup>-гидроксиэтилтио)пропана. К 30 мл этилового спирта при перемешивании прибавляют 0,9 г/моль (0,039 моль) металлического натрия, затем прибавляют 7 г (0,046 моль) 1-фенил-2-меркаптопропана, после чего при температуре 70-80 °С к смеси по каплям прибавляют 4 г (0,06 моль) этиленхлоргидрина и перемешивание продолжают 2 ч. После обычной обработки разгонкой под вакуумом выделяли 5 г (55,5%) 1-фенил-2-(2<sup>1</sup>-гидроксиэтилтио)пропана с температурой кипения 142 °С/2 мм рт.с.,  $d_4^{20}$  - 1,0645,  $n_D^{20}$  - 1,5572.

Синтез 1-фенил-2-аллилтиопропана. Реакцией 6 г (0,04 моль) 1-фенил-2-меркаптопропана, 0,9 г/моль (0,039 моль) металлического натрия, 30 мл этилового спирта и 4,8 г (0,04 моль) бромистого аллила получен 4,5 г (59,4%) 1-фенил-2-(аллилтио)пропан с температурой кипения 82 °С/1 мм рт.с.,  $d_4^{20}$  - 0,9810,  $n_D^{20}$  - 1,5428.

Синтез 1-фенил-2-(глицидотио)пропана. К смеси 5 г (0,033 моль) 1-фенил-2-меркаптопропана и 3 г (0,032 моль) эпихлоргидрина при 20 °С по каплям прибавляют 1,3 г 27%-ного раствора NaOH, после чего смесь перемешивают 2 ч. После охлаждения раствор оставляют 24 ч, органическую часть экстрагируют эфиром. После отгонки эфира разгонкой под вакуумом выделяли 4,1 г (60,3%) 1-фенил-2-(глицидотио)пропан с температурой кипения 126 °С/1 мм рт.с.,  $d_4^{20}$  - 1,0680,  $n_D^{20}$  - 1,5470.

Синтез 1-фенил-2-(2<sup>1</sup>-хлорэтилтио)пропана. К смеси 9,7 г (0,064 моль) 1-фенил-2-меркаптопропана и 2,7 г 20%-ного раствора NaOH при температуре 80 °С по каплям прибавляют 38 г (0,38 моль) дихлорэтана и перемешивают 2 ч. После обычной обработки разгонкой под вакуумом выделяли 8,5 г (62,5%) 1-фенил-2-(2<sup>1</sup>-хлорэтилтио)пропан с температурой кипения 110 °С/1 мм рт.с.,  $d_4^{20}$  - 1,0794,  $n_D^{20}$  - 1,5510.

Синтез 1-фенил-2-(карбгидроксиметилтио)пропана. К смеси 7 г (0,046 моль) 1-фенил-2-меркаптопропана и 3,6 г 30%-ного раствора NaOH при температуре 80 °С по каплям прибавляют 4,3 г (0,046 моль) бензольного раствора хлоруксусной кислоты, после чего перемешивание продолжают 2 ч. Затем натриевая соль обрабатывают кислотой (HCl). После обычной обработки разгонкой под вакуумом выделяли 6,5 г (67,7%) 1-фенил-2-(карбгидроксиметилтио)пропана с температурой плавления 78-79 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Магеррамов М.Н., Зохраббекова Э.З., Лютфалиев А.Г., Аскерова У.Ф. Термическое превращение 1-фенил-2-хлорпропана / I Международная научная конференция «Тонкий органический синтез и катализ», Баку: 1999, с. 74.
2. Магеррамов М.Н., Юсифов И.А., Лютфалиев А.Г. Некоторые превращения 1-арил-2-галоген- и 1-галоген-2-арилпропанов. II Международная научная конференция «Тонкий органический синтез и катализ», Баку: 2002, с. 114.
3. Магеррамов М.Н. Алкилирование ароматических углеводородов бромистым аллилом в присутствии некоторых кислот Льюиса. // ЖОрХ, 1982, т. 18, в.1, с. 133-135.
4. Общий практикум по органической химии. / Перевод с немецкого под ред. А.Н.Коста. М: Мир, 1965, 190 с.

**BƏZİ AROMATİK TİOLLARIN VƏ ONLARIN  
TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ**

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.N.MƏHƏRRƏMOV, İ.Ə.ƏLİYEV,  
İ.M.ƏHMƏDOV, A.H.LÜTFƏLİYEV, M.Ə.AXUNDOVA**

**XÜLASƏ**

1-Aril-2-bromopropanın tiokarbamidlə reaksiyası əsasında 1-aril-2-merkaptopropanlar alınmışdır. 1-Fenil-2-merkaptopropanın etilənxlorhidrin, xlorəsrkə turşusu, allilbromid və epixlorhidrinlə reaksiyasından müvafiq birləşmələr sintez edilmişdir.

**SYNTHESIS OF SOME AROMATIC THIOLES AND THEIR DERIVATIVES**

**A.M.MAHARRAMOV, M.N.MAHARRAMOV, I.A.ALIYEV, I.M.AKHMEDOV,  
A.H.LUTFALIYEV, M.A.AKHUNDOVA**

**SUMMARY**

The 1-aryl-2-mercaptopropanes have been synthesized on the base of reaction of 1-aryl-2-bromopropane with thiocarbamide. With the reaction of 1-phenyl-2-mercaptopropane with ethylene chlorhydrine, chloracetic acid, allylbromide and epychlorhydrine corresponding compounds have been synthesized.