

СИНТЕЗИ С УЧАСТИЕТО НА СЯРОСЪДЪРЖАЩИ НУКЛЕОФИЛИ. II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА АРЕНСУЛФИНОВИ КИСЕЛИНИ С 1,1- ДИХЛОРО- 2 - НИТРОЕТАН.

УВОД

Синтетичният интерес към халогенонитроалканите и халогенонитроалкените [Новиков С., 1974; Перекалин В., 1982] е свързан преди всичко с наличието на няколко реакционни центрове в тях. Това позволява осъществяването на широк кръг от реакции с тяхно участие. Наред с това е известно, че редица хлорнитросъединения могат да бъдат използвани в качеството на инсектициди, фунгициди, бактерициди, хербециди [Смирнягин Р., Швехгеймер Г., 1968], фумиганти, селективни екстрахиращи агенти, целулозни разтворители, лакови компоненти [Shick O., 1958].

В литературата [Новиков С., 1974; Перекалин В., 1982] са описани редица реакции свързани с участието на халогенните атоми, нитро групата и α -въглеродните атоми в тези съединения. Сведения за взаимодействието на същите със сяросъдържащи нуклеофили отсъстват. В тази връзка целта на настоящата работа се явява изследването на неизучените до настоящия момент реакции между аренсулфинови киселини и 1,1-дихлоро-2-нитроетана, 1-хлоро-2-нитроетена и някои 1-нитро-2-аренсулфонилетени.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

I. Получаване на аренсулфинови киселини.

Необходимите за нашите изследвания аренсулфинови киселини се получават по видоизменена методика [Krishna S., Sing H., 1928], чрез редукция на съответните аренсулфохлориди с натриев сулфит взет в 50% излишък.

II. Получаване на 1,1-дихлоро-2-нитроетан.

1,1-дихлоро-2-нитроетана се получава при взаимодействието на винилхлорид с хлор и N_2O_4 по методика [Лемке А.Л., Якубович А.Я., 1949]. Т.к.=60-70°C, $n_D^{20}=1,4650$ I фр.; $n_D^{20}=1,4670$ II фр.

III. Получаване на 1-хлоро-2-нитроетен.

1-Хлоро-2-нитроетенът се получава по видоизменена методика [Волынскии В., 1970]

Добив 46,5%; т.к.= 42-43° (30mm/Hg), $d_4^{20}=1,3811$ и $n_D^{20}=1,4901$. Литературни данни: т.к.=28° (30mm/Hg), $d_4^{20}=1,3850$ и $n_D^{20}=1,4870$.

IV. Получаване на 1-аренсулфонилетени.

При взаимодействието на α – хлоро- β -нитроетилен и натриеви соли на сулфинови киселини се получават α,β - ненаситени нитросулфони [Алексиев Д., 1976] по следната обща схема:



V. Получаване на 1,1,2- трис(аренсулфонил)етани.

МЕТОД А

1. Получаване на 1,1,2- трис(аренсулфонил)етани в присъствие на ацетатен буфер.

Към 0,001 g/mol натриева сол на аренсулфинова киселина, разтворена в 5cm³ вода се прибавят 0,001 g/mol оцетна киселина и 0,001 g/mol 1,1-дихлоро-2-нитроетан, разтворен в 5 cm³ диоксан или етилов алкохол. Реакционната смес се оставя да престои 1 час. Получените кристали се филтрат и прекристализират от толуен.

2. Получаване на 1,1,2- трис(аренсулфонил)етани в присъствие на боратен буфер.

Към 0,001 g/mol натриева сол на аренсулфинова киселина, разтворена в 5cm³ вода се прибавят 0,001 g/mol борна киселина и 0,001 g/mol 1,1-дихлоро-2-нитроетан, разтворен в 5 cm³ диоксан или етилов алкохол. Реакционната смес се оставя да престои 1 час. Получените кристали се филтрат и прекристализират от толуен.

3. Получаване на 1,1,2- трис(аренсулфонил)етани в отсъствие на буферни системи.

Във водно-алкохолна или водно-диоксанова среда към 0,001 g/mol натриева сол на аренсулфинова киселина се прибавят 0,001 g/mol 1,1-дихлоро-2-нитроетан. Реакционната смес се оставя да престои 1 час. Получените кристали се филтрат и прекристализират от толуен. По същата методика се работи и при останалите молни съотношения (2:1, 3:1).

МЕТОД В

Към 0,003 g/mol аренсулфинова киселина, разтворена в 5cm³ вода се прибавят 0,001 g/mol 1-хлоро-2-нитроетан, разтворен в 5 cm³ етилов алкохол. Реакционната смес се оставя да престои 1 час. Получените кристали се филтрат и прекристализират от толуен.

МЕТОД С

Към 0,002 g/mol аренсулфинова киселина, разтворена във водно-диоксанов разтвор се прибавят 0,001 g/mol 1-нитро-2-аренсулфонилетени, разтворени в минимално количество 1,4-диоксан. Реакционната смес се оставя да престои 1 час. Получените кристали се филтруват и прекристализират от толуен.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В настоящата публикация са представени резултатите получени при взаимодействието на отделни аренсулфинови киселини с 1,1-дихлоро-2-нитроетан, 1-хлоро-2-нитроетен и 1-нитро-2-аренсулфонилетен. Характерна особеност на сулфиновите киселини е тяхната висока реакционна способност. Наличието на неподелена електронна двойка при серния атом обуславя нуклеофилния характер на същите. Като типични нуклеофилни реагенти те могат да участват в различни реакции на нуклеофилно заместване и нуклеофилно присъединяване, водещи до получаване на сулфони.

Подборът на субстратите в по-горе споменатите реакции е извършен с цел осъществяване и на взаимодействия, които биха могли да се използват като насрещни синтези за получаване на крайните реакционни продукти. Присъствието на електроноакцепторна нитрогрупа в 1,1-дихлоро-2-нитроетана, 1-хлоро-2-нитроетена и 1-нитро-2-аренсулфонилетена е фактор, който влияе върху нуклеофилната подвижност на съседните хлорни атоми. При изследване на взаимодействието между аренсулфинови киселини и 1,1-дихлоро-2-нитроетана ние установихме, че неочаквано се образуват 1,1,2- трис(аренсулфонил)етани с различни добиви (схема А).

ЕЛЕМЕНТЕН АНАЛИЗ

A

B

C

Изчислено, %

Брутна формула

Намерено, %

Ацетатен буфер

Боратен

буфер

Без

буфер

C

H

S

C

H

S

1:1

2:1

3:1

III

C 6 H 5

-

-

-

-

56

96

-

182

53.33

4.00

21.33

C	20	H	18	O	6	S	3
---	----	---	----	---	---	---	---

53.47

4.17

21.57

IV

4-CN 3 C 6 H 4

31

31

33

71

99

46

82

151

56.09

4.87

19.51

C 23 H 24 O 6 S 3

56.32

4.99

19.68

V

4-ClC 6 H 4

-

-

-

-

68

-

78

185

43.36

2.71

17.34

C	20	H	15	Cl	3	O	6	S
---	----	---	----	----	---	---	---	---

43.50

2.96

17.56

Таблица 2. Спектрални характеристики на $(\text{ArSO}_2)_2\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{Ar}$

Взаимодействието на аренсулфиновите киселини с 1-хлоро-2-нитроетен и 1-нитро-2-

аренсулфонилетен се осъществява при условия аналогични с първата реакция.

Получените 1,1,2- трис(аренсулфонил)етани са бели кристални вещества, много добре разтворими в ацетон и диоксан, умерено разтворими в етанол и хлороформ, неразтворими в хексан и петролев етер.

Съставът и структурата на получените продукти са потвърдени с данни от елементарен анализ (табл.1), ИЧ- и ^1H -ЯМР- спектроскопии (табл.2).

В ИЧ-спектрите на 1,1,2- трис(аренсулфонил)етаните се наблюдават интензивни ивици на поглъщане, характерни за SO_2 - група ($1310 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$; $1145 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) и ивици на поглъщане за Ar-S връзка ($1090 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$).

В ^1H -ЯМР- спектрите на тези продукти се наблюдават следните сигнали, м.ч.: 7,99-7,41 (мултиплет, ArH); 5,48-5,19 (триплет, CH); 4,24 - 4,11 (дублет, CH₂); 2,49 (синглет, CH₃).

ИЗВОДИ

-

1. Изследвана е неизучената реакция между радица аренсулфинови киселини и 1,1-дихлоро-2-нитроетан при различни съотношения на изходните реагенти в присъствие и отсъствие на буферни системи.
2. С цел изясняване на предполагаемия ход на изследваната реакция са проведени насрещни синтези с участието на 1-хлоро-2-нитроетен, 1-нитро-2-аренсулфонилетен и същите аренсулфинови киселини.
3. Структурата на получените 1,1,2- трис(аренсулфонил)етани е потвърдена както с помощта на насрещни синтези, така и с данните от количествен елементарен анализ, ИЧ- и ^1H -ЯМР- спектроскопии.

