

Katedra Chemii Ogólnej i Biochemii
Akademii Rolniczej w Lublinie

Andrzej NIEWIADOMY

Otrzymywanie S-alkilowych estrów kwasu 2,4,6-trihydroksyditiobenzoesowego
(TDTB)

Synthesis of S-alkyl Esters of 2,4,6-trihydroxyditio-Benzoic Acid (TDTB)

Получение S-алкилопроизводных 2,4,6-гидроксидитиобензойной кислоты (TDTB)

Poszukując bezmetalicznych związków o działaniu fungicydowym otrzymano szereg alkilowych pochodnych kwasu TDTB. Reakcje kwasu TDTB z odpowiednimi halogenkami alkilowymi prowadzono w alkoholowym roztworze amoniaku. Zastosowany układ rozpuszczalników decyduje o występowaniu w roztworze jednoprotonowej formy TDTB (biorąc pod uwagę możliwość jonizacji grup -OH potencjalnie czterozasadowego kwasu w środowisku mocnych zasad [1]) i zapewnia jednokierunkowy przebieg S-alkilowego podstawienia, mimo mniejszej w stosunku do grup -OH nukleofilowości słabo zasadowego anionu $(HO)_3C_6H_2C(S)^-$.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma IR wykonano dla związków w postaci krystalicznej po sprasowaniu z KBr. Widma 1H -NMR (roztwory w CD_3COCD_3) zarejestrowano na aparacie Tesla (80 Hz).

Otrzymywanie estrów kwasu TDTB

0,025 mola TDTB (otrzymano zmodyfikowaną metodą Lippmana[2]) rozpuszczono w 50 ccm 95% etanolu i dodawano 5 ccm stężonego amoniaku ($d_4^{20} = 0,91$) a następnie mieszając 0,025 mola odpowiedniego halogenku alkilowego. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia odpowiedniego halogenku przez ok. 1,5-2h. Po zakończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowano (pod zmniejszonym ciśnieniem). Produkt wydzielano po zakwaszeniu pozostałości 0,1 M kwasem solnym i ekstrakcji eterem etylowym. Odparowano rozpuszczalnik, dodawano niewielkie ilości C_2H_5OH a następnie gorącą wodę aż do pojawienia się zmętnienia. Estry krystalizowano z etanolu i wody v/v 35:65.

2,4,6-trihydroksyditiobenzoesan S-metylu (I)

Zółte płytki, t.t. 116-117°. Wydajność 89 %. Ester metylowy podobnie jak pozostałe (II-V) jest dobrze rozpuszczalny w niższych alkoholach, acetonie, pirydynie, $DN SO$ i roztworach zasad.

Analiza elementarna

Dla wzoru: $C_8H_8O_3S_2 \cdot H_2O$ (234,28) Obliczono: 41,02%C; 4,29%H; 27,38%S. Otrzymano: 41,11%C; 3,95%H; 27,23%S. IR (cm^{-1}): 2960,2840 $\nu_{s,as}$ CH(CH_3); 1210,1070,985 i 880 $\delta_{s,as}$ CH(CH_3). 1H -NMR (δ ppm): 4,05t(sym) H_b , $J_{gem} = 2Hz$; 3,05 s 2H (HOH) cps $_{1/2} = -12Hz$; 2,65d(sym) $2H_a$, $J_{gem} = 2Hz$.

2,4,6-trihydroksyditiobenzoesan S-etylu (II)

Zółte płytki, t.t. 92-93°. Wydajność 74-75 %.

Analiza elementarna

Dla wzoru: $C_9H_{10}O_3S_2$ (230,31) Obliczono: 46,94%C; 4,37%H; 27,84%S. Otrzymano: 46,88%C; 4,62%H; 27,91%S. IR (cm^{-1}):

2960,2850 $\nu_{s,as}$ CH(C₂H₅); 1450, 1290, 1210, 1170, 1075, 960 $\delta_{s,as}$ CH. ¹H-NMR (δ ppm): 4,16q 2H_x (SCH₂), J_{X₂A₃} = 8Hz; 1,25 t 3H_a (CH₃), J_{A₃X₂} = 8Hz.

2,4,6-trihydroksyditiobenzoesan S-izopropylu (III)

Żółte płytki, t, t 87-88°. Wydajność 63%.

Analiza elementarna

Dla wzoru: C₁₀H₁₂O₃S₂ (244,33) Obliczono: 49,16%C; 4,43%H; 26,25%S, Otrzymano: 49,02%C; 4,95%H; 26,67%S. IR (cm⁻¹): 2960,2910 $\nu_{s,as}$ CH(izopropyl), 1210, 1060, 975, 800 $\delta_{s,as}$ CH. ¹H-NMR (δ ppm): 3,05-2,27 H 1H_x (-CH) ze środkiem ciężkości przy 2,72 ppm zniekształcony efektem dachowym od strony pól niskich do wysokich, J_{XA₆} = 8-10Hz; 1,77d (wypełniony) 6H_a (CH₃)₂, J_{A₆X^{*}} = 6-8Hz.

2,4,6-trihydroksyditiobenzoesan S-allilu (IV)

Pomarańczowe płytki, t, t 74-80°. Wydajność 85-86%.

Analiza elementarna

Dla wzoru: C₁₀H₁₀O₃S₂ (242,32) obliczono: 49,56 %C; 4,16%H; 26,43%S; Otrzymano: 49,62%C; 4,39%H; 26,88%S. IR (cm⁻¹): 1580 ν CH (-CH:CH₂), 980, 940, 910 δ_{s} CH (-CH₂CH:CH₂), 810 CH (:CH₂). ¹H-NMR (δ ppm): 5,52-4,87 k (zdeformowany) H_a (-CH=); 3,95d (wypełniony) 2H (-SCH₂-); 3,52d zdeformowany od strony pól niskich 2H_{b,b}”

2,4,6-trihydroksyditiobenzoesan S-pentyłu (n-amylu) (V)

Pomarańczowe płytki, t.t 112-113°. Wydajność 62%.

Analiza elementarna

Dla wzoru: $C_{12}H_{16}O_3S_2$ (272,39) Obliczono: 52,92%C; 5,92%H; 23,54%S. Otrzymano: 52,73%C; 4,48%H; 23,86%S. IR (cm^{-1}): 3080, 3000, 2820, 2730 ν s,as CH(amyl), 1440 i 1430(d), 1350, 1160, 1080, 950 i 840 δ s,as CH(amyl). 1H -NMR (δ ppm) 4,69-3,45 m $8H(CH_2)_4$ multiplet nałożony na zdeformowane sygnały ze środkiem ciężkości przy 4,31 t 2H (-SCH₂-) i 3,95q(2H)-CH₂CH₃ 1,75 t 3H(CH₃).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Analizując widma 1H -NMR otrzymanych związków stwierdzono że silnie osłaniane przez odsuniętą chmurę elektronową ugrupowania -C(S)S- protony alkilowe dają nietypowy w większości przypadków obraz sygnałów rezonansowych. Między innymi w widmie estru metylowego we fragmencie $-S-C \begin{array}{c} | \\ H \end{array}$ możliwe jest oddziaływanie jądra H' i jądra H'' oraz odwrotnie. Podobnie H'' może oddziaływać na H''' i odwrotnie. Wobec tego teoretycznie można spodziewać się szeregu sprzężeń geminalnych. Jednakże nierównocенność protonów będąca wynikiem ograniczonej rotacji protonów H' i H''' (H_a) i anizotropii diamagnetycznej wiązania -S-CH₃, zmienia charakter sprzężeń i sygnał protonu H'' (H_b) jest geminalnie rozszczepiony protonami H_a na symetryczny triplet.

Obserwowane w widmie estru alilowego TDTB (IV) deformacje sygnałów rezonansowych są w pewien sposób zgodne z przewidywaniami wobec możliwości różnorodnych sprzężeń geminalnych oraz -cis- i -trans- wicynalnych we fragmencie $-SCH_2-CH_a=C \begin{array}{l} \nearrow H_b \\ \searrow H_b \end{array}$, a sięgających nawet poza trzy wiązania. Krańcowe protony alkenowe reprezentowane są przez zniekształcony dublet, którego środek ciężkości leży przy 3,52 ppm.

Niewielkie różnice przesunięć chemicznych protonów $-SCH_2-$ i H_a, H_b , ($=CH_2$) są wynikiem efektu indukcyjnego i anizotropowego przy atomie węgla o hybrydyzacji sp^2 . Różnica przesunięć między centrami dubletów przy 3,95 i 3,52 ppm jest tylko nieznacznie większa od sześciokrotnej odległości w multipletach stąd też stosunki intensywności pasm dla poszczególnych układów spinowych nie są zgodne z przewidywaniami.

PIŚMIENICTWO

1. Bubicz M., Mąclik-Barańska G., Niewiadomy A., *Chemia Anal.* **28**, 747, 1983.
2. Niewiadomy A., Praca doktorska UMCS, Lublin 1981.

SUMMARY

In the reactions of nucleophilic substitution of TDTB acid one α -proton form $(HO)_3C_6H_2C(S)S^-$ by alkyl radicals $R = -CH_3, -C_2H_5, -CH(CH_3)_2, -CH_2CH=CH_2, -(CH_2)_4CH_3$, S- alkyl esters of this acid were obtained. A structure of these products was confirmed by IR and 1H -NMR spectroscopy methods.

РЕЗЮМЕ

В реакции S_N1 аниона $(HO)_3C_6H_2C(S)S^-$ кислоты / TDTB / алкиловыми радикалами $R = -CH_3, -C_2H_5; -CH(CH_3)_2; -CH_2CH=CH_2; -(CH_2)_4CH_3$ получено α -алкиловые производные. Строение этих соединений подтверждено при помощи методов 1H -NMR и IR.

