

ХІМІЧНІ НАУКИ

Стасевич М.В.

кандидат хімічних наук, доцент;

Зварич В.І.

*кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник;*

Новіков В.П.

*доктор хімічних наук, завідувач кафедри,
Національний університет «Львівська політехніка»*

Вовк М.В.

*доктор хімічних наук,
завідувач відділу механізмів органічних реакцій,
Інститут органічної хімії НАН України*

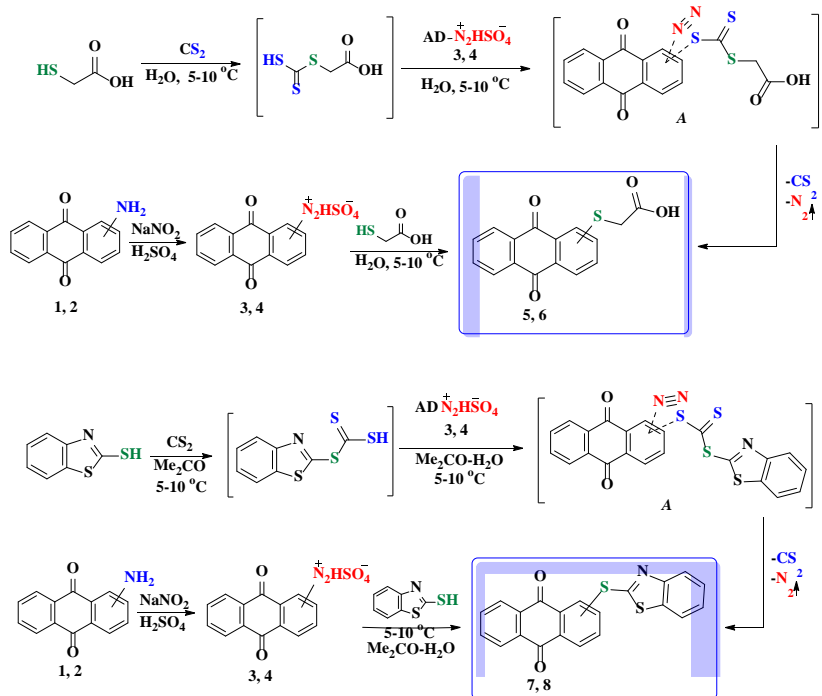
9,10-ДІОКСОАНТРАЦЕНІЛДІАЗОНІЙ ГІДРОСУЛЬФАТИ У РЕАКЦІЯХ З ТРИТІОКАБОНАТАМИ

Органічні тритіокарбонати (карбонотритіоати) є цінними синтетичними реагентами при одержанні широкого ряду сульфуровмісних сполук та знайшли своє застосування у медичній хімії, сільському господарстві як засоби захисту рослин, хімії полімерів як RAFT-агенти, тощо [1-3]. Одним з методів одержання карбонотритіоатів, який не набув широкого застосування, є взаємодія арилдіазонієвих солей з калій тритіокарбонатом [3; 4].

Приймаючи до уваги практичне значення карбонотритіоатів та відсутність у літературі даних щодо дослідження процесу *S*-арилування тритіокарбонатів гідросульфатами 9,10-діоксоантраценілдіазонію, було проведено взаємодію у водному (водно-ацетоновому) середовищі солей 3 та 4, одержаних з відповідних аміно-9,10-антрацендіонів 1, 2, з *in situ* одержаними тритіокарбонатами тіогліколевої кислоти [5; 6] та 2-меркаптобензотіазолу [7] у м'яких температурних умовах (схема 1). Вибір таких об'єктів *S*-арилування був обумовлений дослідженням впливу алкільного та гетероциклічного залишку у нуклеофільному субстраті на перебіг реакції сполучення з електрофільним діазоцентром у положенні 1 та 2 антрацендіонового кільця та формування цільових продуктів.

Аналіз даних спектрів ЯМР ^1H , ^{13}C , хроматомас-спектрів та результатів елементного аналізу дозволив однозначно встановити, що результатом даної взаємодії були виключно тиоетери 5 [8], 6 [9], 7 [10] та 8 (схема 1), спектральні властивості яких узгоджуються з наведеними у роботах [8-10]. Тиоетери 5-8 також були одержані зустрічним синтезом (схема 1) при арилюванні тiogлікової кислоти та 2-меркапто-бензотіазолу гідросульфатами 9,10-діоксоантраценілдіазонію 3 та 4.

Схема 1



Механізм утворення тиоетерів 5-8 вірогідно реалізується за принципом, аналогічним до одержання дитіокарбаматів [11] через $\text{S}_{\text{N}}2$ заміщення діазогрупи з утворенням інтермедиату *A*. Проте, внаслідок акцепторного впливу хіноїдного спряження, також має місце елімінування молекули CS_2 .

У спектрах ЯМР ^{13}C продуктів 5-8 відзначається відсутність характерного сигналу для атома вуглецю карбонотритіоатного фрагменту, а

у LC-MS спектрі кожної сполуки наявний відповідний пік молекулярного іону m/z з масою $[M+1]$, що відповідає утворенню тіоетерної похідної. Спектри ЯМР ^1H одержаних сполук 5-8 містять резонансні сигнали протонів відповідних ароматичних та алкільних фрагментів.

Таким чином, спроба розширити синтетичне використання гідросульфатів 9,10-діоксоантраценілдiazонію для одержання нових сульфуровмісних антрацендіонових похідних, а саме тритіокабонатних сполук, незалежно від природи залишку (алкільного або арильного) у S-нуклеofilі та положення діазогрупи в діоксоантраценільному ядрі, приводить до формування виключно тіоетерних похідних 5-8.

Список використаних джерел:

1. Medini H., Medini F., Mekni N. C., Ksouri R., Legault J., Boujlel K. Electrochemically generated base-promoted synthesis and biological activities of 2,4-disubstituted carbonotrithioates // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2015. – № 36. – Pp. 308–316.
2. Kazemi M., Shiri L., Kohzadi H. Recent achievements in organic trithiocarbonates synthesis // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2015. – № 190. – Pp. 1398–1409.
3. Fallah-Mehrjardi M. Review of the organic trithiocarbonates synthesis // *Monatshefte für Chemie*. – 2018. – № 149. – Pp. 1931–1944.
4. Casolari A. Phenyl Thiocarbonate // *Gazzetta Chimica Italiana*. – 1911. – № 40. – Pp. 389–402.
5. Holmberg B. Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. (Mitteilung II) // *Journal für praktische Chemie*. – 1907. – № 75. – Pp. 169–187.
6. Strube R. E. Trithiocarbodiglycolic acid // *Organic Syntheses*. – 1959. – № 39. – Pp. 77.
7. Srivastava A., Singh S. K., Gupta A. Determination of organotrithiocarbonates with *o*-diacetoxyiodobenzoate and *N*-chlorosuccinimide in aqueous and nonaqueous media // *Analyst*. – 1990. – № 115. – Pp. 421–423.
8. Reid E. E., Mackall C. M., Miller G. E. Derivatives of anthraquinone. aliphatic thio-ethers, dithio-ethers, and thio-ether sulfonic acids // *Journal of the American Chemical Society*. – 1921. – № 43. – Pp. 2104–2117.
9. Gattermann, L. Die mercaptane des anthrachinons // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1912. – № 393. – Pp. 113–197.
10. Swiatly S. Preparation of benzothiazolythioanthraquinones // *Biuletyn Informacyjny: Barwniki, Srodki Pomocnicze*. – 1974. – № 18. – Pp. 247–258.
11. Chatterjee T., Bhadra S., Ranu B. C. Transition metal-free procedure for the synthesis of S-aryl dithiocarbamates using aryl diazonium fluoroborate in water at room temperature // *Green Chemistry*. – 2011. – № 13. – Pp. 1837–1842.