

СИНТЕЗ, СТРОЕЖ И СВОЙСТВА НА γ -ФУНКЦИОНАЛНИ АЛИЛСУЛФОНИ
III. СИНТЕЗ НА МЕТИЛОВ ЕСТЕР НА 2-БРОМО-1-ТОЗИЛ-3-ПРОПАНСУЛФОНОВА
КИСЕЛИНА

Г. Хамис, Д. Алексиев

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF γ -FUNCTIONALIZED
ALYLSULFONES III. SYNTHESIS OF METHYL 2-BROMO-3-TOSYLPROPANE-1-
SULFONATE

G. Hamis and D. Aleksiev
E-mail: galinhamis@mail.bg

ABSTRACT

A methyl 2-bromo-3-tosylpropane-1-sulfinate can be synthesised by interaction of 1,2-dibromo-3-propanesulfonyl chlorid with tolylsulphinic acid sodium salts in the presence of acetic buffer in water-methanol medium.

Key words: *tolylsulphinic acids; 1,2-dibromo-3-propanesulfonyl chlorid; methyl 2-bromo-3-tosylpropane-1-sulfonate; S_N -reactions*

ВЪВЕДЕНИЕ

Интересът ни към γ -функционалните сулфони се определя от възможностите за получаване на нови вещества с потенциална биологична активност, поради която те намират приложение в синтеза на редица биологични продукти: витамин К [11], пагулолид С [7], пиперидинови и пиролидиниви производни [9], заместени пиридини [8], изоксазолини [6] и др. С цел продължаване на нашата научни изследвания, свързани със получаването на γ - заместени функционални алилсулфони [1-5], беше изучена реакцията на взаимодействие на натриевата сол на толилсулфиновата киселина с 1,2-дибромо-3-пропансулфонил хлорид в присъствието на ацетатен буфер. В настоящата публикация са отразени резултатите от проведения експеримент.

ЕКСПЕРИМЕНТ

1. Синтез на толилсулфинова киселина-[10]. В тригърлена колба, снабдена с бъркалка и термометър, запълнена с $\frac{3}{4}$ от обема с дестилирана вода се разтварят 0.11 mol $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. На порции се прибавят 0.1 mol толилсулфонилхлорид при енергично разбъркване. Температурата на средата се поддържа 50-60°C при pH=7. Реакцията продължава до прибавянето на цялото количество сулфонилхлорид. След това се

разбърква при същата температура още един час като се поддържа pH=7. Разтворът се охлажда и се филтрува през обикновен филтър, след което получената киселина се преутаява с к.НСl. Провежда се екстракция с етер и киселинният слой се излива на петри и се остава да изкристализира при стайна температура.

2. Получаване на 1,2-дибромо-3-пропансулфонил хлорид (II). В четиригърлена облодънна колба, снабдена с термометър, бъркалка и обратен хладник се поставят 0.01 mol 3-пропансулфонил хлорид, разтворен в 200 ml хлороформ (предварително изсушен с магнезиев сулфат) и и се охлажда до 0-5°C. В делителна фуния се налива 0.012 mol бром, разтворен в 700 ml хлороформ и се прибавя бавно на капки. След прибавянето на цялото количество бром разтвор, реакционната смес се бърка още 1 час при стайна температура и разтворителят се отдестилира под вакуум. Получава се безцветна маслообразна течност с добив около 97%, $n_D^{16} = 1,5587$ и т.к.136-138°C/6 мм.

3. Методика на получаване на метилов естер на 2-бромо-1-тозил-3-пропансулфонова киселина(III).

Към разтвора на 0.001 mol на натриев толилсулфинат(I), получен предварително при взаимодействието на еквимолни

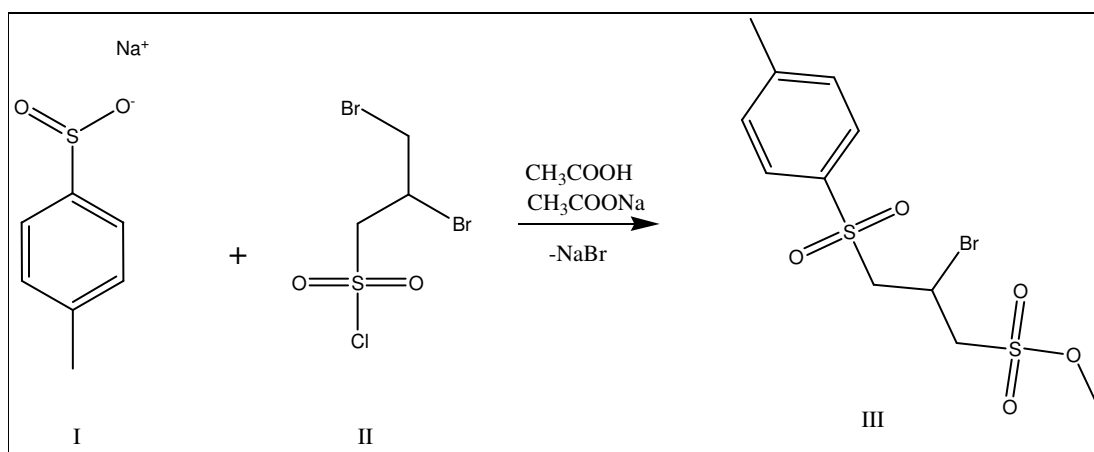
количества толилсулфинова киселина в 10 ml дестилирана вода и натриева основа се добавят 0.001 mol оцетна киселина и 0.001 mol натриев ацетат. Разтворът се хомогенизира и към него се прикапва свежоприготвен разтвор на 0.001 mol 1,2-дибромо-3-пропансулфонил хлорид (II) в 10 ml метанол. Реакцията се счита за приключена, когато количеството на образувалите се кристали престане да се увеличава. След приключване на реакцията кристалите се отделят чрез филтруване, промиват се с малко дестилирана вода и се

прекрисализират из толуен и хексан в съотношение 1:1.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Направената литературна справка показва, че са публикувани редица изследвания, свързани с получаването на бифункционални алилсулфони [7,10]. Сведения за синтеза на разглеждания тип сулфони отсъстват.

Реакционната схема за получаването на 2-бромо-1-тозилпропансулфонова киселина-III, може да бъде представена по следния начин (фиг.1):



Фиг.1. Схема на получаване на метилов естер на 2-бромо-1-тозил-3-пропансулфонова киселина(III).

При проведената от нас реакция се осъществява едновременно протичане на заместителна нуклеофилна реакция натриевия толилсулфонат и 1,2-дибромопропансулфонил хлорид и естерификация на получения сулфон.

Синтезияният от нас сулфон III, представлява бяло кристално вещество, добре разтворимо в диоксан и ацетон, по-слабо разтворимо в толуен и неразтворимо във вода и хексан. То е устойчиво при продължително съхранение и се топи без да се разлага.

Структурата на полученият продукт е изследвана с ИЧ-спектроскопия и ^1H -ЯМР. Температурата на топене е определена чрез дериватографски анализ, с помощта на дериватограф ОД-102 (производство на MOM-Унгария) в металокерамичен тигел, при следните условия - $v_{\text{нагр.}}=6^\circ\text{C}, M=50 \text{ mg} \pm 0.5 \text{ mg}$, среда въздух.

В ИЧ-спектъра се наблюдават интензивни ивици на поглъщане за асиметрични и симетрични валентни трептения на сулфонилната група в областта $1300-1145 \text{ cm}^{-1}$.

Ивици на поглъщане за валентни C-H трептения на ароматното ядро се наблюдават в интервала $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$. Скелетните трептения на ароматното ядро се характеризират с ивици на поглъщане при 1590 cm^{-1} . Характерните деформационни C-H трептения в интервал $850-800 \text{ cm}^{-1}$, доказват р-заместено бензеново ядро. Наличието на метилова група в бензеновото ядро се доказва с валентните асиметрични и симетрични трептения в областта $2925-2840 \text{ cm}^{-1}$. Характеристичните трептения на връзката C-Br са в областта $700-600 \text{ cm}^{-1}$, а за валентните симетрични и асиметрични трептения на връзката SO_2OCH_3 в областта $1145-1160 \text{ cm}^{-1}$. Наблюдава се силно характеристично трептене за връзката C-S при 1080 cm^{-1} .

В ^1H -ЯМР спектъра на изследваното съединение се наблюдава преплитане на характерните отмествания на протоните, под влиянието на C-Br и C-SO₂ връзките в общ мултиплет.

Следващите ни изследвания ще продължат с дехидробромирането на получения сулфон,

с цел получаването на γ - заместен функционален алилсулфон.

ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ

Метиллов естер на 2-бромо-1-тозил-3-пропансулфонова киселина(III).

$M_M=371.27$. Получен е с добив 83%. Бели кристали, $T_t=137^\circ\text{C}$ (толуен/хексан), ИЧС 3560, 3355, 3050, 2990,2910, 1590, 1350, 1300, 1285, 1250, 1165, 1130, 1080, 980, 840, 800, 700, 680, 500, 480; H^1 -ЯМР(CDCl_3), δ_H ppm, 2.49(s, 3H, CH_3), 3.65-3.91(m, 5H, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{SO}_2$), 3.96(s, 3H, OCH_3), 7.27,7.80(2d, $J=10.23$, 8.20Hz, 4H, ArH). Изчислено: C=35.59, H=4.07,Br=21.52, O=21.55, S=17.27; Намерено: C=35.58, H=4.07,Br=21.54, O=21.52, S=17.30

ЛИТЕРАТУРА

1.Алексиев Д., Г. Хамис, *Сборник на Научна конференция с международно участие, „Стара Загора 2004”, т.V,(2004) 67.*

- 2.Алексиев Д., Г. Хамис, *Годишник на Университет "Проф. д-р А.Златаров"- Бургас, т. XXXIII, кн.1 (2004) 60.*
3. Хамис Г., Д. Алексиев, *Сборник на Научна конференция с международно участие Стара Загора-2005, т. VI (2005) 365.*
4. Хамис Г., Д. Алексиев, *Сборник на Научна конференция с международно участие Стара Загора-2005, т.VI, (2005) 371.*
5. Aleksiev D. and G.Khamis, , *Book of abstracts ICOSECS 4, Vol.1, (2004), 116*
6. Cheng, W. . et al, *Org.Letters, 4, 5, 741.*
7. Dorling, I. et al, *Tetrahedron Letters, 40, 3, (1999) 471.*
8. Holler, M. et al, *Chem.Shin.Chem .Soc. (Taipei), 47, 1 (2000) 57.*
9. Kumareswaran, R et al., *Tetrahedron Letters, 41, 42, (2000) 8157.*
10. Krishna, S. et al, *J.Am.Chem.Soc., 50, (1928) 794.*
11. Two et al, H., , *J.Chem. Res. Synop., 3, (1995) 190.*

Представена за печат на 20.10.2006 г.