

УДК. 547.574.3

СИНТЕЗ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ГИДРАЗОНОВ АЦЕТОНА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Ю.Г.Гаджиев, Г.Б.Гурбанов, Ф.Г.Алвердиева, С.И.Ибрагимли, В.А.Аббасова

Гянджинский государственный университет

г.Гянджа, пр. Г.Алиева, 187; e-mail: alverdiyev isfendiyar @ mail.ru

В результате реакций взаимодействия гидразонов карбонильных соединений с диметилсульфоксидом (ДМСО) получены серасодержащие, в том числе гетероциклические соединения. Строение полученных продуктов изучено физико-химическими методами анализа.

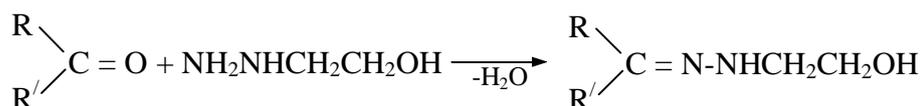
Ключевые слова: гидразоны, карбонильные соединения, диметилсульфоксид, сераорганические соединения, спектральный анализ.

Гидразоны вообще и гидразоны карбонильных соединений в частности, характеризуются чрезвычайно широкими синтетическими возможностями и, как следствие этого, большим практическим значением и применением как самих представителей этого класса соединений, так и их производных, в том числе и гетероциклов. Интерес к функционально замещенным гидразонам обусловлен тем, что функциональные группы позволяют порой осуществлять неожиданные химические превращения, не свойственные обычным гидразонам [1,2,3].

Учитывая вышеуказанное, целью нашей работы является синтез, изучение

строения и свойств, изыскание путей возможного практического применения представителей этого класса соединений.

Гидразоны получают по разработанной ранее нами оригинальной методике: к 1 моллю исходного карбонильного соединения при интенсивном перемешивании прибавляли в течение часа 1 моль исходного β-этанолгидразина при температуре 25-35⁰С. Реакционную массу выдерживали над поташом в течение полусуток и перегоняли в вакууме. Выход β-этанолгидразона ацетальдегида составил около 46%, выход β-этанолгидразона ацетона ~85% [4,5,6].



где R-CH₃; R'-H, CH₃

Строение гидразонов подтверждено элементарным анализом и хорошим совпадением значений найденной и вычисленной молекулярных рефракций, ИК- и ПМР-спектрами. В ИК спектрах гидразонов наблюдается поглощение в области 1630-1660 см⁻¹, характерное для C=N-связи, и в области 3100-3400, указывающее на наличие NH- и OH-групп. Спектр ПМР β-этанолгидразона ацетальдегида показывает, что это соединение состоит из смеси син- и анти-изомеров (рис.1).

Метильные группы двух изомеров достаточно сильно отличаются по магнитной неэквивалентности и поэтому проявляются в виде двух дублетов с δ 1.66 м.д. и δ 1.75 м.д. Несколько различаются и химические сдвиги метиленовых протонов: для -CH₂-N δ 2.9-3.2 м.д., для -CH₂-O- и NH- групп проявляются в виде уширенной линии с δ 4.5-5.1 м.д. Наконец, протоны -N=CH- группы син- и анти-изомеров обнаруживаются в виде квадретов при δ 6.5 м.д. и δ 7.0 м.д. Соотношение син- и анти-изомеров 1:1. В отличие от ПМР-

спектра гидразона ацетальдегида, спектр ПМР β-этанолгидразона ацетона характеризуется более четкой картиной (рис 2).

Сигналы неэквивалентных метильных групп проявляются в виде синглетов

при δ 1.7 м.д. и δ 1.9 м.д. Протоны групп -CH-N и -CH₂-O- проявляются в виде триплетов при δ 3.1 м.д. и δ 3.5 м.д. Протоны -NH- и OH- групп дают уширенный сигнал с δ 4.7 м.д.

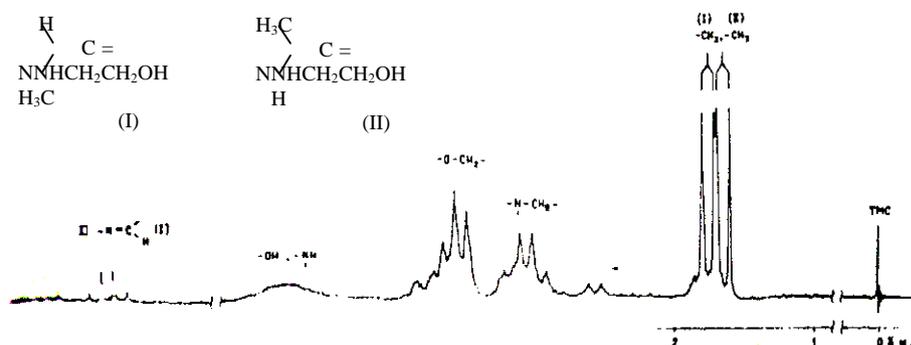


Рис. 1. Спектр ПМР β-этанолгидразона ацетальдегида (20%, CCl₄, TMC)

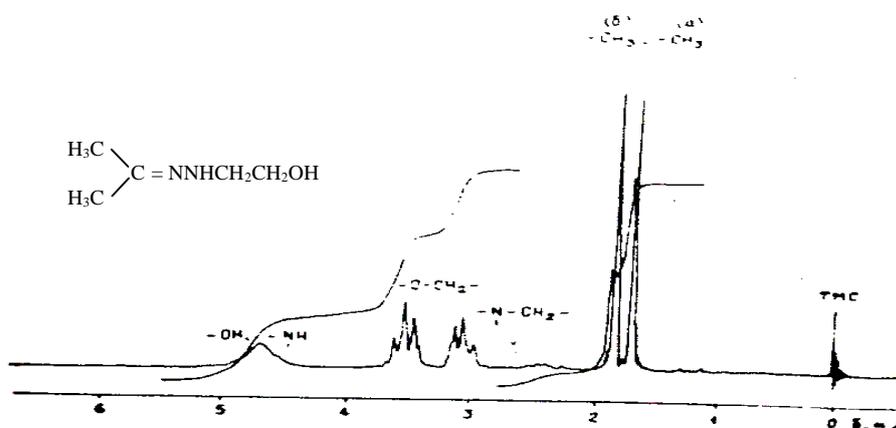
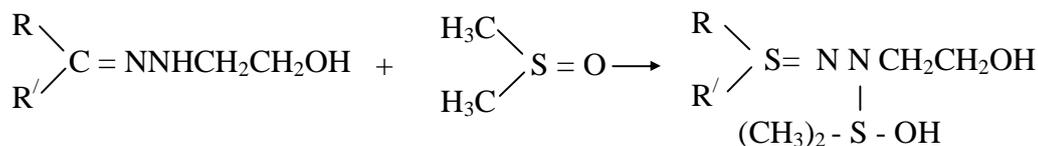


Рис. 2. Спектр ПМР β-этанолгидразона ацетона (20%, CCl₄, TMC)

При взаимодействии полученных гидразонов с диметилсульфоксидом, в зависимости от условий реакций и молярного соотношения взятых компонентов,

нами выявлено, что могут получаться сераорганические соединения разного строения. Так, при соотношении гидразон – ДМСО 1:1 замещение идет по связи N-H:



На рисунке 3 показан ИК-спектр продукта реакции гидразона ацетальдегида с ДМСО.

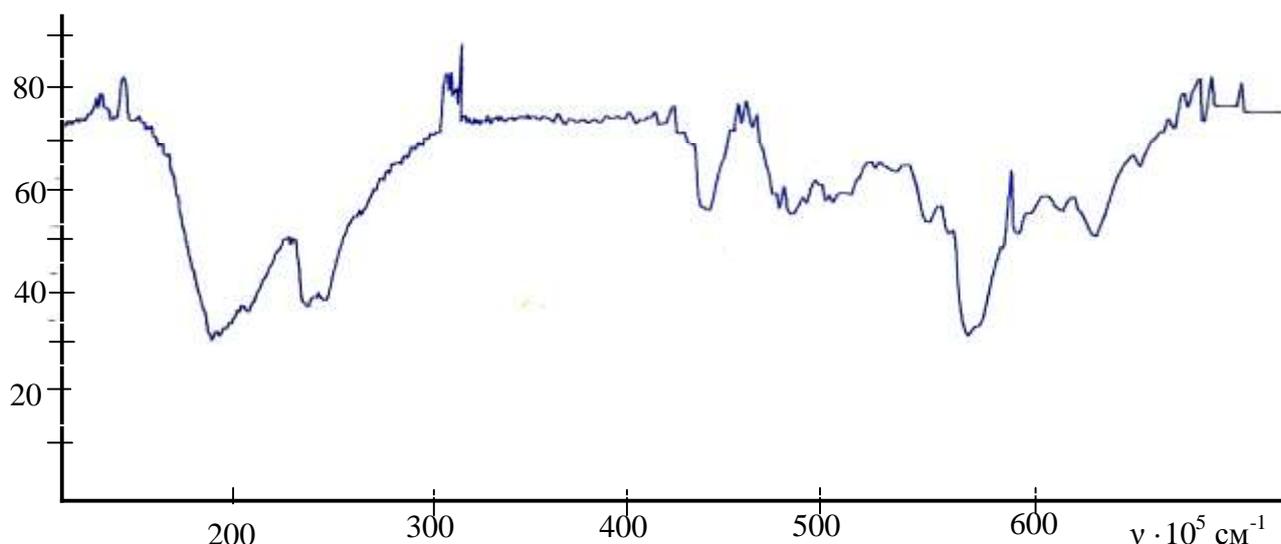
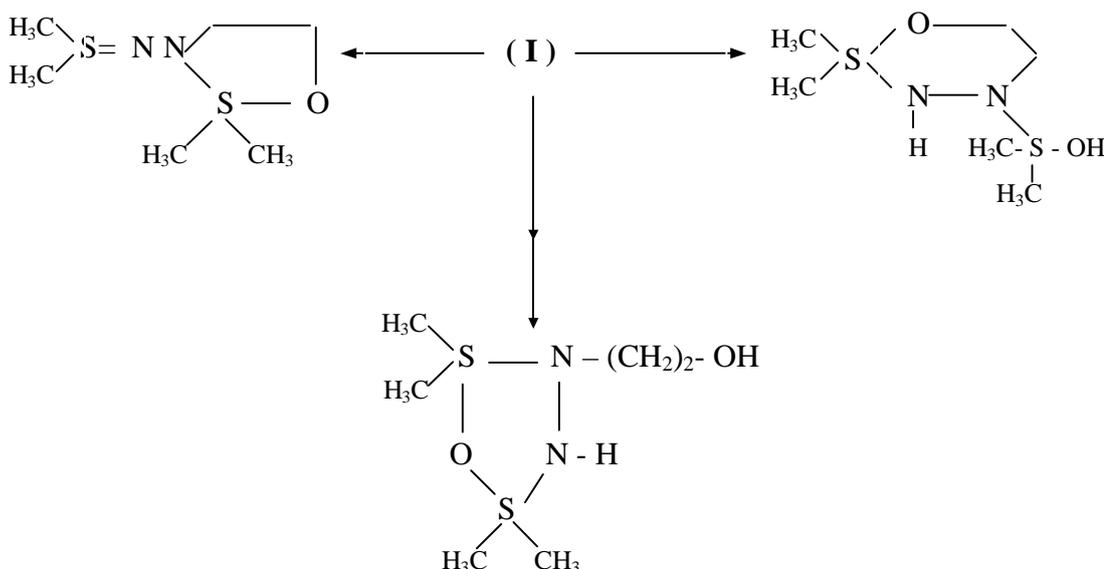
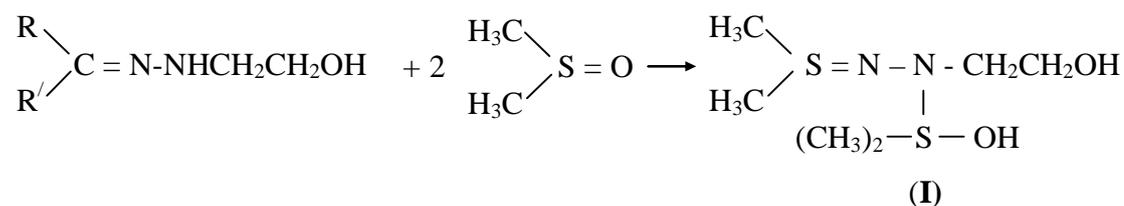


Рис. 3. ИК-спектр продукта реакции гидразона ацетальдегида с ДМСО.

При соотношении гидразон-ДМСО 1:2 замещение идёт также по связи $-N=C$ и в результате дальнейшей циклизации полученного продукта могут получаться 5- и 6-членные циклы:



Состав и строение полученных продуктов подтверждается элементарным анализом и ИК-спектральным анализом.

Дальнейшее изучение свойств продуктов продолжается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Реакция β -этанолгидразона ацетальдегида с ДМСО. В круглодонной трехгорлой колбе емк. 0.2 л, снабженной мешалкой, термометром, делительной воронкой, к 0.13 (13 г) молям гидразона в течение часа прикапывается : а) при соотношении 1:1 0.13 молей (~10г) ДМСО; б) при соотношении 1:2 0.36 молей (~20г) ДМСО при нагревании до 120⁰С. После

этого реакция смесь перемешивается ещё в течение часа при температуре 90-120⁰С, выдерживается в течение полусуток над поташом и перегоняется в вакууме. Выход: 49%.

2. Реакция β -этанолгидразона ацетона с ДМСО. Синтез аналогичен вышеуказанному. Выход продукта после вакуумной перегонки 80%.

ВЫВОДЫ

- При взаимодействии гидразонов с диметилсульфоксидом образуются сераорганические соединения разного строения.

- При избытке диметилсульфоксида получают гетероциклы.

- Строение полученных соединений изучено спектральным анализом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Китаев Ю.П. Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.:Наука. 1974. 415 с.
2. Иоффе Б.В., Кузнецов М.А. Потёхин А.А. Химия органических производных гидразина. Л.: Химия. 1979. 224 с.
3. Гаджиев Г.Ю. Дисс.докт. хим. наук. Баку ИНХР АН Аз Р., 1990. 295 с.
4. Гаджиев Ю.Г. // 6-ая респ. науч конф. аспирантов и молодых исследователей. Баку. 2000. 112 с.
5. Гаджиев Ю.Г. Гаджиев Г.Ю., Велиев М.Т. //3-я Междунар.конфр. «Тонкий органический синтез и катализ» Баку. 2005. 228 с.
6. Гаджиев Ю.Г.//2-я респ.конф. «Молодой химик». Баку. 2006. 120 с.
7. Гаджиев Ю.Г., Алвердиев И.Дж., Велиев М.Т. // Сборник научных трудов Телавского Госуниверситета. 2008. №2. (24).С. 47.

ASETON VƏ ASETALDEHİD HİDRAZONLARININ DİMETİLSULFOKSIDLƏ QARŞILIQLI TƏSİR REAKSİYALARI ƏSASINDA KÜKÜRDÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ

Y.H.Hacıyev, Q.B.Qurbanov, F.H.Alverdiyeva, S.İ.Ibrahimli, V.A.Abbasova

Hidrazonların karbonilli birləşmələrinin dimetilsulfoksidlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində kükürdüzvi birləşmələr, o cümlədən heterotsiklik birləşmələr alınmışdır. Sintez edilmiş məhsulların quruluşu spektral analiz üsulları ilə təyin edilmişdir.

Açar sözlər: hidrazonlar, karbonilli birləşmələr, dimetilsulfoksid, kükürdüzvi birləşmələr, spektral analiz.

SYNTHESIS OF SULPHUR ORGANIC COMPOUNDS ON THE BASIC OF REACTIONS OF ACETONE AND ACETALDEHYDE HYDRAZONES WITH DIMETHYLSULPHOXIDE

Y.H.Hacıyev, Q.B.Qurbanov, F.H.Alverdiyeva, S.I.Ibrahimli, V.A.Abbasova

As a result of reciprocal influence reactions of hidrazones carbonyl compounds with dimethylsulphoxide there have been obtained bought sulfurorganic compounds. The structure of the synthesized products have been specified by spetral analysis methods.

Keywords: hydrazones, carbonyl compounds, dimethylsulfoxide, sulfur organic compounds, spectral analysis

Поступила в редакцию 25.08.2011