

UDK 546, 347

### 3-XLOR 1,2-EPOKSİPROPAN ƏSASINDA MÜXTƏLİF KÜKÜRD LÜ HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ

A.T.Hüseynova

Bakı Dövlət Universiteti

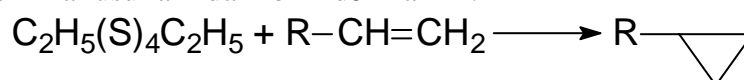
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç.,23; e-mail: info@bsu.az

3-Xlor 1,2-epoksiopropan əsasında müxtəlifəvəzli oksiranlar, tiiranlar sintez edilmişdir. 3-Xlor 1,2-epoksiopropanın fenotiazinlə qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir. Bəzi tiiranların sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən yeni ditianlar və β-asetoksitiollar sintez edilmişdir.

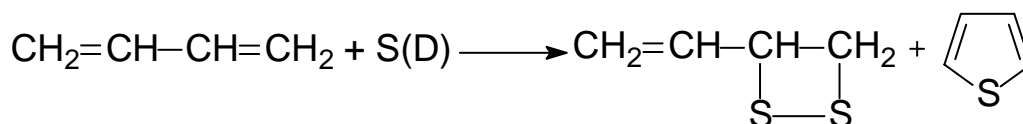
**Açar sözlər:** tiiran, tietan, fenotiazin

Üç üzvlü heterotsikllər arasında tiiran birləşmələri öz spesifik xüsusiyyətlərinə görə digər sinif kükürd üzvi birləşmələrindən kəskin fərqlənir. Tiiranlar bir sinton kimi müxtəlif elektrofil və nukleofil reagentlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, çoxfunksiyalı mühüm əhəmiyyət kəsb edən birləşmələri əmələ gətirir.

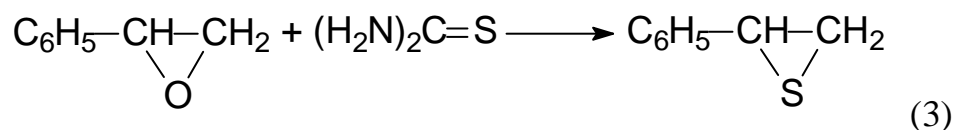
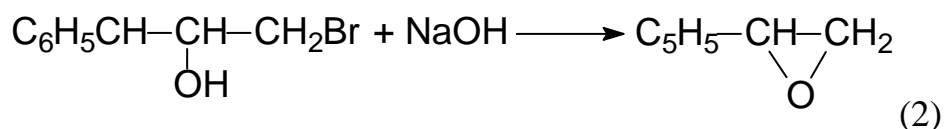
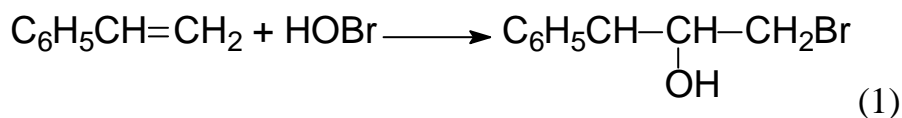
Tiiranların alınma üsullarından biri də



Dien karbohidrogenləri bu reaksiyaya anomal daxil olurlar. Butadien və COS qarışığının birgə fotolizi prosesində



Reaksiya məhsullarının çox kiçik çıxımla və qarışıq halında alınması bu üsullarla tiiranların alınmasının o qədər də əlverişli olmadığını göstərir.



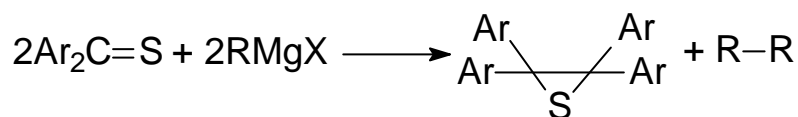
A.Şeynberq və əməkdaşları tiobenzofenonun Qrinyar reaktivi ilə reaksiyalarında anomal çevrilməyə rast gəldilər. Gözlənilən tiol

alkenlərin atomar kükürdlə reaksiyasına əsaslanır. Atomar kükürd mənbəyi kimi C.Cors və E.Reyd dietiltetrasulfiddən istifadə etmişdir [1]. Bu reagentin etilen, propilen və tsikloheksenlə 150°S-də qarşılıqlı reaksiyasından mürəkkəb qarışıq alınır. Bu qarışıqdan kiçik çıxımla etilen, propilen və tsikloheksensulfid alınır:

viniltiiranlarla yanaşı tiofen və 3-vinil-1,2-ditiatsiklobutan alınır [2].

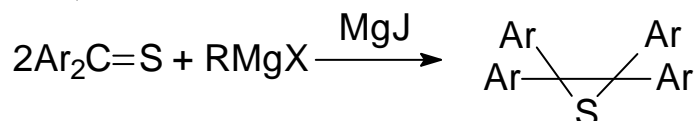
Bunları nəzərə alaraq biz başlanğıc maddə kimi stiroldan istifadə etməklə yüksək çıxımla 1-fenil-1,2-epitioetan sintez etdik [3].

birləşmələri əvəzinə reaksiya məhsulu kimi tetraariltiiran alındı:



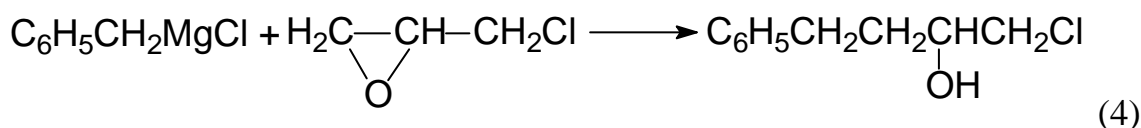
Müəyyən edildi ki, maqnezium üzvi birləşmələrin təbiəti çevrilmənin xarakterinə təsir etmir. Belə ki, tiobenzofenonun fenil,  $\alpha$ -naftilmaqneziumbromid və yodidləri, eləcə də, etilmaqnezium yodidlə qarşılıqlı təsirindən eyni çıxımla tetra (n-anizil) tiiran alınır. Eləcə

də digər tiobenzofenonların Qrinyar reaktivi ilə qarşılıqlı təsirindən eyni anoloji hal alındı. Maqnezium üzvibirləşmə əvəzinə metallik maqnezium götürüldükdə isə katalitik miqdarda maqneziumyodid istifadə edilir [2].



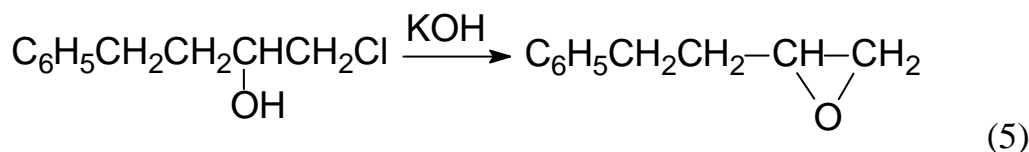
1,2-Epitio-4-fenil butan sintez etmək üçün biz başlanğıc maddə kimi benzilmaqneziumxloridin 3-xlor-1,2-epoksi-

propanla qarşılıqlı təsiri əsasında alınan 1-xlor-4-fenil-2-butanoldan istifadə etdik:

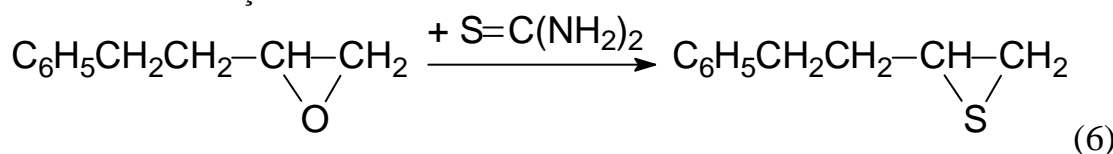


1-Xlor-4-fenil-2-butanolun ən yüksək çıxımı Qrinyar reaktivi ilə epixlorhidrinin 1:2 mol nisbətində götürüldükdə baş verir. Qrinyar reaktivi ilə epixlorhidrini 1:1 mol nisbətində götürüldükdə əsas məhsulun çıxımı kəskin azalır.

Quru efir məhlulunda xırda əzilmiş kalium qələvisinin təsiri altında 1-xlor-4-fenilbutanol-2 dehidroxlorlaşmaya uğradılaraq uyğun 1,2-epoksi-4-fenilbutana çevrilmişdir:



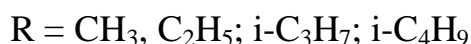
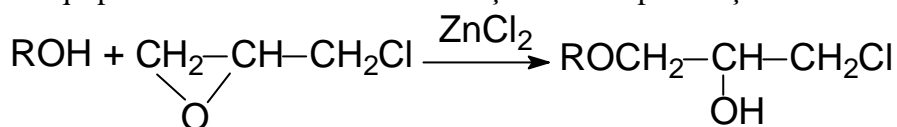
1,2-Epoksi-4-fenil butan tiokarbamidlə qarşılıqlı təsirdə olaraq yüksək çıxımla 1,2-epitio-4-fenil butana çevrilir.



Göründüyü kimi tiiranları almaq üçün müxtəlif üsullardan istifadə edilir. Bu üsullar arasında oksiranların tiokarbamid və ya digər kükürləşdirici reagentlər ilə anionotrop əvəzetmə reaksiyası xüsusi yer tutur. Məhz bu üsulun köməyi ilə istənilən fraqmenti olan molekulun tərkibinə üçüzlü heterotsiklik tiiran funksional qrupunu daxil etmək mümkün

olur. Bu məqsədlə müxtəlif spirtlər ilə 3-xlor-1,2-epoksiopropanın qarşılıqlı reaksiyası əsas və turşu tipli katalizatorların iştirakı ilə tədqiq edilmiş və müvafiq 1,2-xlorhidrinlər almağa nail olunmuşdur.

Bəzi afifatik spirtlərin 3-xlor-1,2-epoksiopropanla birləşmə reaksiyası  $\text{ZnCl}_2$  katalizatoru iştirakında aparılmışdır:

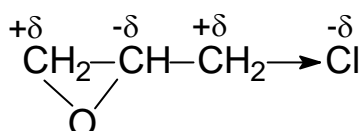


Ədəbiyyat məlumatlarından bəllidir ki, 1,2-epoksi-3-xlorpropanın nukleofil reagentlərlə (spirtlər, tiollar, aminlər) reaksiyası turşu və ya əsas katalizatorların iştirakı ilə getdikdə, oksiran halqasında qırılma əvəzlənməmiş karbonda və ya başqa sözlə metilen qrupunda gedir. Məlumdur ki, oksiran halqasının nukleofil reagentlərlə açılma reaksiyası, çox ehtimal ki, bimolekulyar əvəz etmə SN reaksiyasına aiddir. Təbii ki, 1,2-epoksi-3-xlorpropanın molekulunda oksiran halqasının qırılmasını bimolekulyar əvəz etmə reak-

siyasında olan faktorlar idarə edəcəkdir.

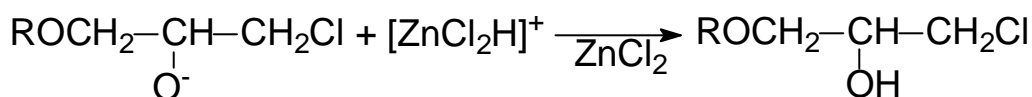
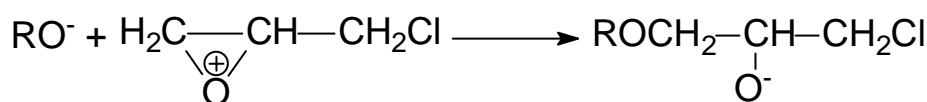
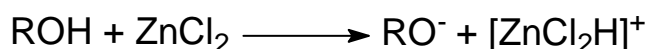
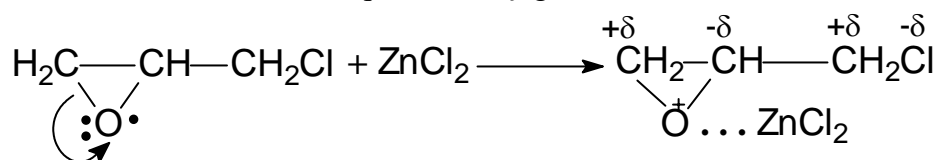
Həqiqətən də reagentin yüksək nukleofilliyinə görə 3-xlor-1,2-epoksipropanın molekulunda oksiran halqasının qırılması karbon atomunda baş verir ki, orada əvəz edici olmur.

Bu ehtimal onunla izah olunur ki, xlor atomunun mənfi induksiya effektinə görə elektron buludunun yerdəyişməsi 3-xlor-1,2-epoksipropan molekulunda aşağıdakı kimi olacaqdır.



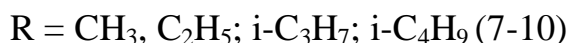
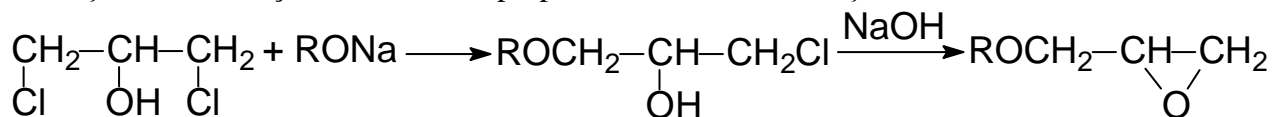
Digər tərəfdən turş tipli katalizatorun iştirakı ilə oksiran halqası yumşalır və nəticədə 1,2-epoksi-3-xlorpropanın molekulunda birli elektrofil karbon atomu hücumə məruz qalır.

Beləliklə, 3-xlor-1,2-epoksi propanın molekulunda oksiran halqasının ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında qırılma mexanizmini aşağıdakı kimi ehtimal etmək olar.



Sintez edilmiş 1,2-xlorhidrinlərin quruluşu qarşılıqlı sintez üsulu ilə də təsdiq edilmişdir. Bunun üçün 1,3-dixlor-2-propanol

ilə bəzi spirtlərin natrium alkoqlyatlar ilə qarşılıqlı reaksiyasından uyğun 1,2-xlorhidrinlər alınmışdır.

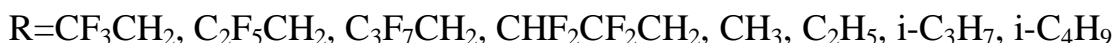
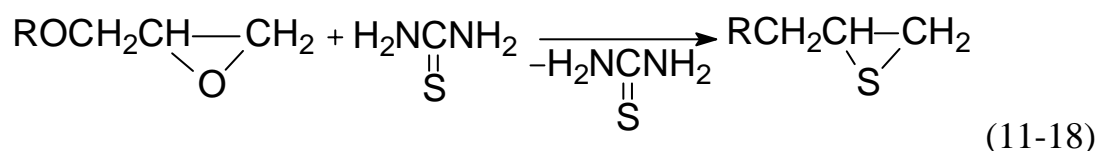


Hər iki üsul ilə sintez edilmiş 1,2-xlorhidrinlərin fiziki-kimyəvi sabitləri eynidir.

Ədəbiyyatdan [1,2] məlumdur ki, tiiranların alınmasında homolitik, anionotrop və kationotrop kimi reaksiya üsullarından geniş istifadə olunur. Tiiranları həmçinin termiki və fotokimyəvi yolla müxtəlif kükürlü heterotsikllərin qırılması hesabına almağa müvəffəq olunur. Bizim fikrimizcə, yuxarıda qeyd olunan üsullar içərisində asanlıqla həyata

keçirilməsinə görə, ilkin məhsulların asan tapılmasına görə oksiran molekulundakı oksigenin anionotrop yolla kükürd atomu ilə müxtəlif kükürləşdirici reagentlərin vasitəsilə əvəzedilməsi ən münasib üsuldür. Məhz bu üsulun köməyi vasitəsilə sintez etdiyimiz oksiranlar (VIII-XVI) tiokarbamidin qarşılıqlı təsirlə uyğun tiiranlara çevrilmişdir.

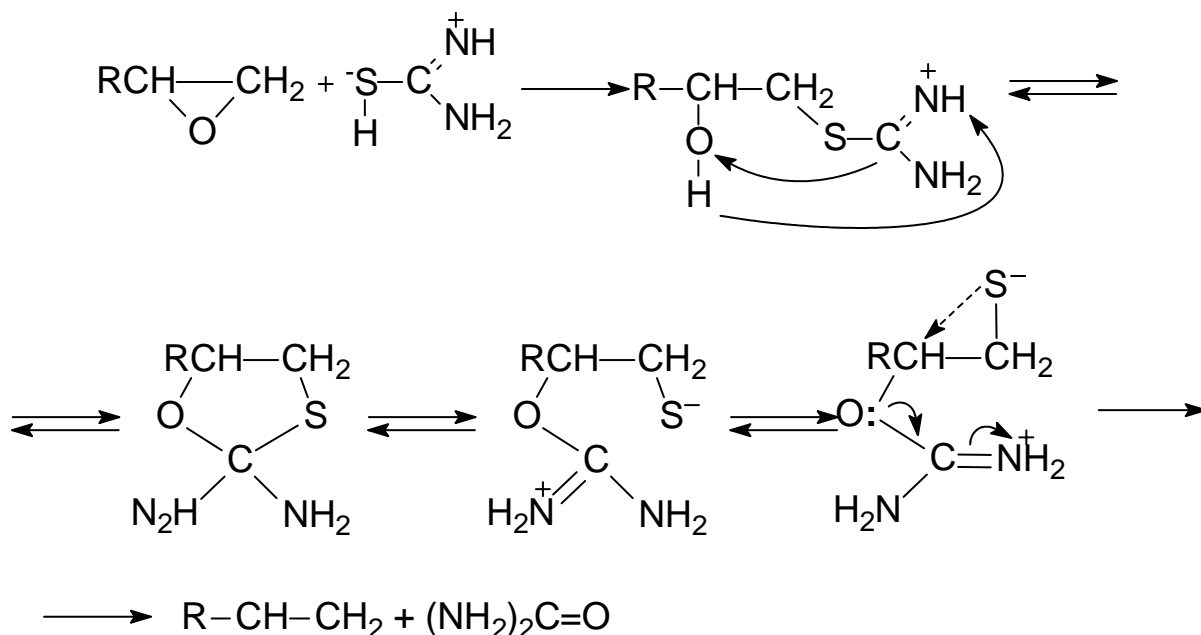




Tiokarbamidin köməyi ilə oksiranların tiiranlara çevrilmə reaksiyası klassik metod olub, K.Kalvenor və başqaları tərəfindən ətraflı tədqiq edilmiş və nəticədə ehtimal mexanizm verilmişdir.

Həmin mexanizmə görə oksiran halqası

nukleofil tiokarbamidin qırılması ilə açılır və əvvəlcə beşüzvlü oksatiolana, sonra isə 2-merkaloalkoksi anionuna çevrilir. Son mərhələdə anion yenidən Smayls qruplaşmasına məruz qalır və oksianionun eliminləşməsi ilə tiiranı əmələ gətirir:



Son illərdə oksiranları tiiranlara anionotrop yolla çevrilmə reaksiyasında katalizator kimi sulfat turşusundan [2] istifadə

edilir. Müəlliflərin fikrincə, sulfat turşusu aralıq oksatiolan halqasının əmələ gəlməsinə kömək edir və bununla da çıxımın artmasına imkan verir.

**Cədvəl 1.** Sintez edilmiş birləşmələrin (11-14) çıxımı, fiziki-kimyəvi sabitləri və element analizi

№	Çıxım, %-lə	$n_D^{20}$	$t_{qay}, C^\circ$ mm.c.st	Tapılmışdır, %			Brutto formula	Hesablanmışdır, %		
				C	H	S		C	H	S
11	63	1.4083	80 (18)	34.37	4.28	18.31	$\text{C}_5\text{H}_7\text{OF}_3\text{S}$	34.88	4.10	18.62
12	57	1.3967	100 (50)	32.71	3.05	14.68	$\text{C}_6\text{H}_7\text{OF}_5\text{S}$	32.44	3.18	14.43
13	49	1.3879	98 (50)	31.08	2.43	11.62	$\text{C}_7\text{H}_7\text{OF}_7\text{S}$	30.89	2.59	11.78
14	42	1.4126	79-80 (3)	35.44	3.77	15.53	$\text{C}_6\text{H}_8\text{OF}_4\text{S}$	35.29	3.95	15.70



Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, tərkibində çoxlu flüor saxlayan tiiranların alınmasında biz də sulfat turşusundan katalizator kimi istifadə etdik. Lakin aparılan çoxsaylı təcrübələrdə məlum oldu ki, həmişə reaksiya polimerləşmə istiqamətində gedir və son məhsulun miqdarı kəskin azalır. Bütün bu deyilənləri nəzərə alaraq, çox flüorlu oksiranların tiiranlara anionotrop çevrilmə reaksiyasını spirt mühitində apardıq və yüksək çıxımla flüorlu tiiranların alınmasına nail olduq.

Alkoksimetiləvəzli tiiranların bəzisi bizdən əvvəl tioepixlorhidrinin müvafiq spirtlərlə kalium-hidroksid iştirakında qarşılıqlı təsirindən 20-30% çıxımla sintez edilmişdir. Bizim tərəfimizdən aparılan təcrübə araşdırmalardan məlum oldu ki, reaksiya katalitik miqdarda sulfat turşusunun iştirakı ilə aparıldıqda müvafiq oksiranlar 70-80% çıxımla tiiranlara (15-18) çevrilir [4].

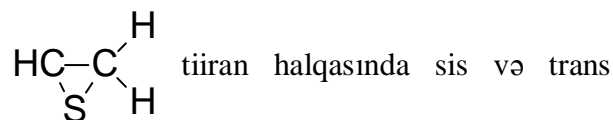
Beləliklə, aparılan tədqiqatlardan məlum olur ki, oksiranların tiiranlara çevrilməsində turşu katalizatorlarının mühüm rolu vardır. Başqa sözlə, turşu katalizatoru aralıq oksatiolan halqasının əmələ gəlməsini asanlaşdırır və bununla da alkoksivəzli tiiranların çıxımının artmasına səbəb olur.

Yeni sintez edilmiş çoxlu flüor saxlayan tiiranların (11-14) fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 1-də verilmişdir.

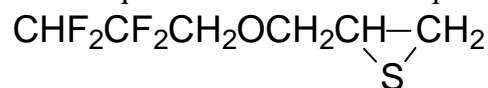
Sintez və xarakterizə edilmiş tiiranların (11-14) quruluşu İQ və  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir. Təmizliyi isə nazik təbəqə xromatografiyası və element analizi ilə təyin edilmişdir.

Tərkibində çoxlu flüor atomu saxlayan tiiranların (11-14) İQ spektrində uyğun oksiranlardan fərqli olaraq oksiranlara aid udulma zolaqları müşahidə olunmur. Lakin  $625-670\text{-sm}^{-1}$  sahəsində üçüzvlü tiiran halqasında yerləşən C-S rabitəsinin valent rəqslələrini xarakterizə edən intensiv zolaqda aydınlaşır. Bundan əlavə  $1350$  və  $1120\text{ sm}^{-1}$  sahələrində görünən zolaqlar isə  $\text{CF}_3$  fraqmentində olan C-F rabitəsinin valent rəqslərini xarakterizə edir.

1,2-epitio-4-oksa-6,6,7,7-tetraflüorheksanın (14)  $^1\text{H}$  NMR spektrində ən qüvvətli sahədə tiiran halqasında yerləşən metilen qrupunun iki protonu dubləl halında 2.2 və 2.5 m.h. sahəsində aşkar olunur. Bu isə



vəziyyətində yerləşən hidrogenlərin siqnallarına təsadüf edir. Tiiran halqasındakı yeganə metin protonu qonşu iki metilen protonlarının spin-spin qarşılıqlı təsiri ilə parçalanması hesabına kvintet halında (2.9 m.h.) aşkar olunur. Oksigen körpüsünə birləşmiş iki metiləndə ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ) yerləşən dörd hidrogenin siqnalları isə multiplət halında 3.7-4 m.h.sahəsində aydınlaşır. CHF-fraqmetində yerləşən yeganə protonun zəif siqnalı 5.9 m.h.-də görünür. Yerdə qalan çoxlu flüor atomu saxlayan tiiranların NMR spektri yuxarıdakı birləşmənin (14) spektrinə oxşayır. Yalnız  $R_f$  - radikalındakı fraqmentindəki hidrogenlərin siqnalları biri-birindən fərqlənir.



(14) birləşməsinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrində tiiran halqasındakı  $\delta\text{CH}_2=31.399$ ,  $\delta\text{CH}=23.838$  sahəsinə uyğun gəlir. Oksigenlə birləşmiş  $\text{CH}_2$  qrupları bir-birindən fərqlənir, və  $\text{CH}_2=73,238$ ,  $\text{CH}_2=77,558$  müşahidə edilir.  $\text{CHF}_2$ -dəki C atomları  $\text{CHF}_2=111,712$ ,  $\text{CHF}_2$  isə  $118,336$ -da aydınlaşır.

Beləliklə, aparılan təcrübə araşdırmalardan məlum oldu ki, oksiranların tiiranlara çevrilmə reaksiyası katalitik miqdarda götürülmüş sulfat turşusunun iştirakı ilə aparıldıqda 70-80% çıxımla gedir.

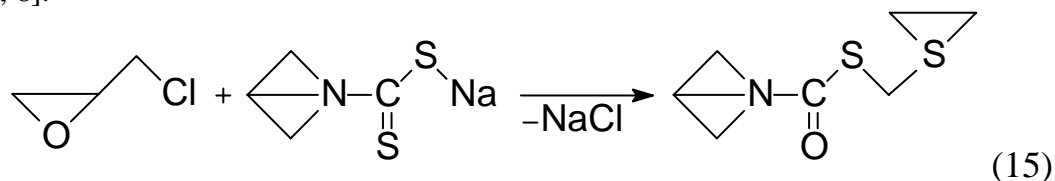
Eləcə də ilk dəfə olaraq müəyyən edildi ki, perflüorlu oksiranların tiiranlara anionotrop çevrilmə reaksiyasının turşu katalizatoru iştirakında deyil, metil spirti mühitində aparılması [5] polimerləşmənin qarşısını alır, nəticədə yüksək çıxımla flüorlu tiiranlar alınır. Sintez olunan birləşmələrin təmizliyi element analiz, quruluşu isə fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə təsdiq edilmişdir.

Məlumdur ki, qələvi metalların tiosianatları, tiokarbamatlar, tio- və ditiofosfat turşularının duzları tioepoksidləşdirici maddə kimi oksiranların tiiranlara çevrilməsində müvəffəqiyyətlə tətbiq edilir [6, 7]. Ancaq Arbuzov və digərləri tərəfindən hazırlanmış metodlar axıra qədər öyrənilməmişdir. Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq biz dietilditiokarbamatın natrium duzunun 3-xlor-1,2-epoksiopropanla reaksiyasını tədqiq

etmişik.

Biz müəyyən etmişik ki, tiiranlar almaq üçün dietilditiokarbamatların natrium duzu tioepoksidləşdirici reagent kimi istifadə oluna bilər [2, 8].

Bu məqsədlə 3-xlor-1,2-epoksiopropanın dietilditiokarbamatın susuz natrium duzu ilə benzol məhlululunda 60°S temperaturda 50-60% çıxımla tiiran (16) sintez edilmişdir.

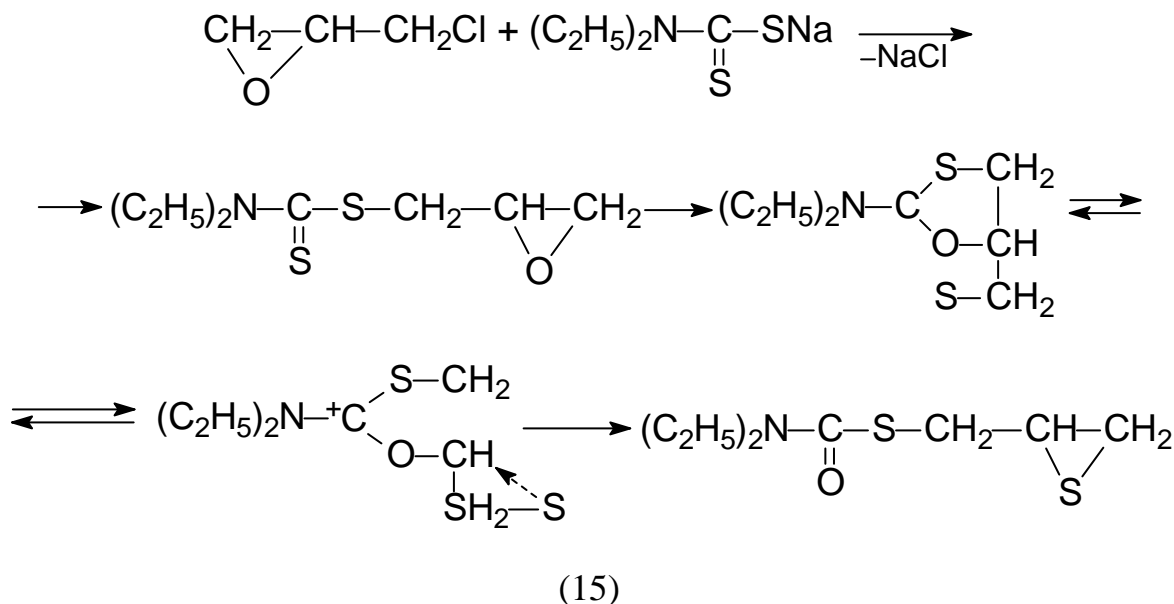


Qeyd etmək lazımdır ki, 3-xlor-1,2-epoksiopropanın quru olmayan natrium dietilditiokarbamatla reaksiyası tiiranın çıxımını 30%-qədər artırır.

Tiiranların alınma reaksiyalarının mexanizmi Kalvenor tərəfindən verilmiş mexanizmi xatırladır [2].

Görünür əvvəlcə natrium kationu ilə

3-xlor-1,2-epoksiopropanla elektrofil əvəz olunma nəticəsində qruplaşma baş verir və o da molekul daxili tsikləşmə nəticəsində bitsiklik oksatiola çevrilir. Daha sonra Smayls qruplaşması, yəni üçüzlü tsiklin qapanması nəticəsində S-(2,3-epitiopropil)N,N-dietiltiokarbamat (15) əmələ gəlir.



Tiiranın NMR spektrində 1.10–1.45 m.h. sahədə  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$  fraqmentində olan iki metil qruplarının protonları triplet şəklində görünür. Kükürd atomu ilə əlaqələnmiş  $\text{CH}_2$  fraqmentinin protonlarının siqnalları iki dublet formada 2.45-2.60 m.h-də,  $\text{CS}$  qurupu ilə

əlaqələnmiş  $\text{CH}_2$  qrupunun protonları və azot atomu ilə əlaqəli iki metilen qruplarının siqnalları bir-birini örtərək multiplet formada 3.60 – 4.75m.h sahədə müşahidə olunurlar.

Beləliklə ilk dəfə olaraq kükürləşdirici reagent kimi N,N-dietilditiokarbamatın natrium duzundan istifadə etməklə, əvvəlki

üsullardan fərqli olaraq bir mərhələli üsulla yeni tiiran sintez etməyə nail olduq [8].

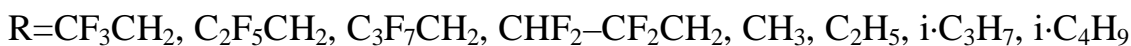
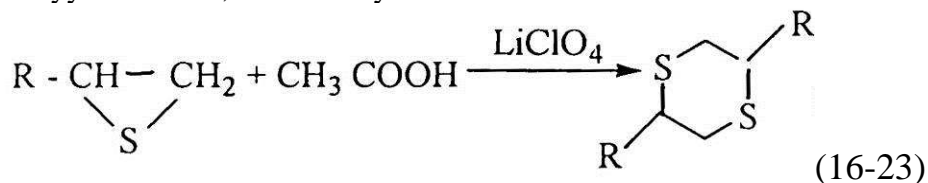
Ədəbiyyat məlumatlarından [2] məlumdur ki, protonlu turşuların katalitik təsirindən tiiran molekulasında halqanın nukleofil qırılması oksiranlara nisbətən daha çətin gedir. Məsələn, sirkə turşusunun iştiraki ilə oksiran halqasının qırılması nülayim şəraitdə getdiyi halda [9], tiiranlarda bu proses yalnız uzun müddətli qaynama hesabına gedir [10]. Yeri gəlmişkən onu qeyd etmək lazımdır ki, oksiranlarda halqanın qırılması nəinki tərkibində proton saxlayan turşuların, hətta Lyuis turşularının, o cümlədən nitroniy və həmçinin litium və maqnezium kationları



hesabına baş verir. Bu iki heterotsiklik sistemin bir-birindən fərqi həmçinin çox zəif nukleofillərin qarşılıqlı təsirində də özünü göstərir. Məsələn, sulfat, perxlorat anionlarının təsiri buna misal ola bilər. Tozilat anionunun təsiri ilə isə tiiran halqası qırılmaz [1].

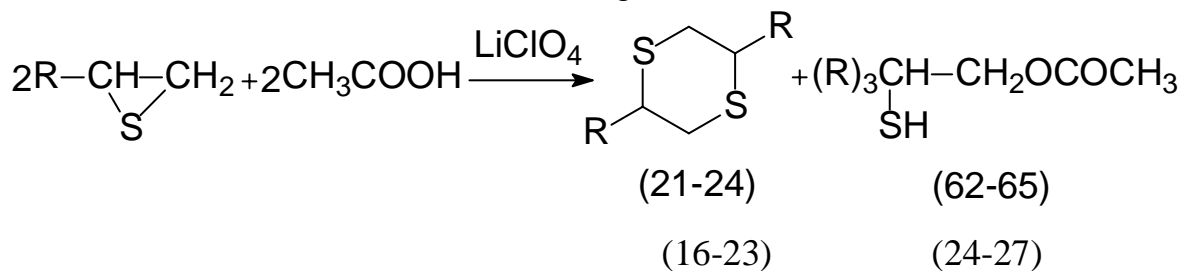
Bütün yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, biz sirkə turşusunun katalitik təsirini litium-perxloratın iştirakı ilə tərkibində çoxlu flüor saxlayan tiiranlarda halqanın qırılması prosesində araşdırdıq. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən etdik ki, sintez etdiyimiz

tiiranların heç biri 25°S-da etilsirkə efiri mühitində sirkə turşusunun təsiri ilə reaksiyaya daxil olmur. Sonra həmin həlledicinin iştirakı ilə otaq temperaturunda qeyd edilən birləşmələrin dörd mol miqdarında sirkə turşusu və dörd mol litiumperxlorat ilə qarşılıqlı reaksiyasını öyrəndik. Nazik təbəqəli xromatoqrafiyanın köməyi ilə reaksiya gedişinə nəzarət etdik. Aparılan müşahidələrə əsasən müəyyən etdik ki, reaksiya 1-2 saat ərzində başa çatır və tiiranlardan 75-85 % çıxımla ditianlar alınır.



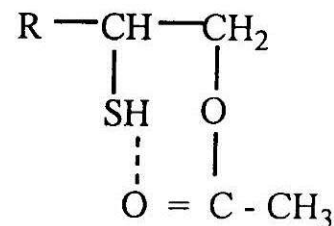
Bundan əlavə, kolonka xromatoqrafiya metodunun köməyi ilə dəqiq araşdırmalardan məlum oldu ki, tərkibində çoxlu flüor saxlayan

tiiranların əvvəldə qeyd edilən şəraitdə ditian birləşmələri (16-23) ilə yanaşı 10-12% miqdarında β-asetoksitiolları (24-27) da əmələ gətirir.



Sintez edilmiş ditianlar ağ kristallik birləşmələrdir. Onların fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 2-də verilmişdir. β- Asetoksitiolların fiziki-kimyəvi sabitləri isə cədvəl 3-də verilmişdir.

Ditianların (16-23) quruluşunu İQ və  $^1\text{H NMR}$  spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Ditianların İQ spektrində üçüzvlü tiiran halqasından fərqli olaraq intensiv 625-670  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolağı müşahidə edilmir. Lakin çox da intensiv olmayan 750  $\text{sm}^{-1}$  zolağı aydınlaşır. β-asetoksitiolların (24-27) İQ spektrində 2425  $\text{sm}^{-1}$  zolağı aydınlaşır. Bu isə çox ehtimal ki, β-asetoksitiol molekulasında daxili hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edən SH rabitəsinin valent rəqslərini

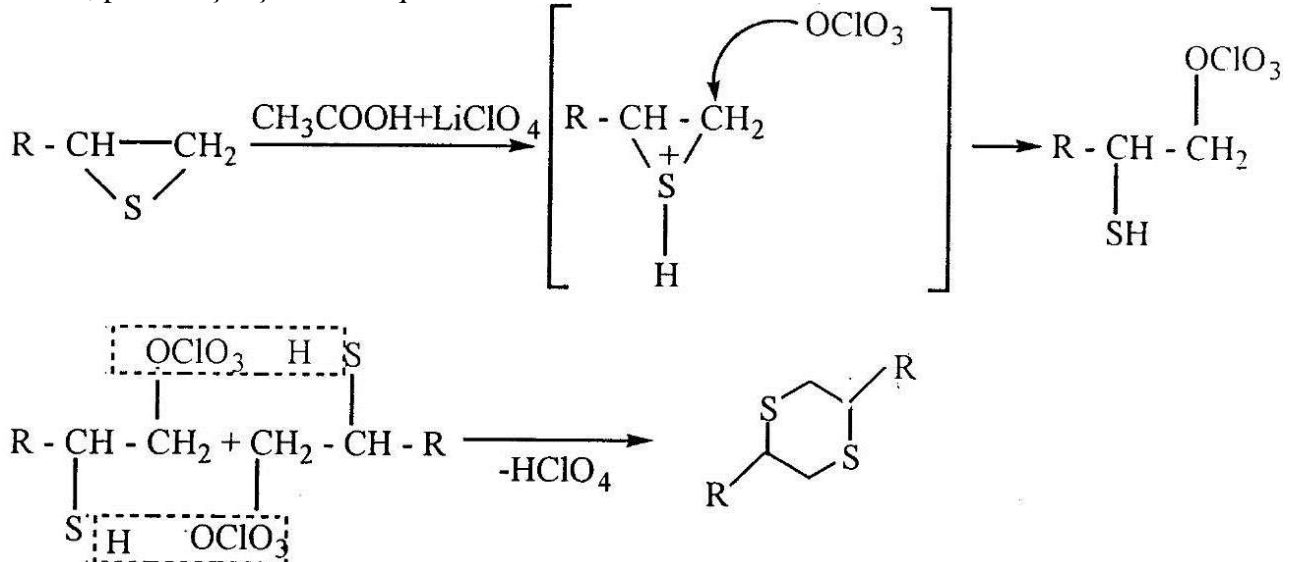


xarakterizə edir. Asetil radikalından C=O rabitəsinin valent rəqsləri isə 1745  $\text{sm}^{-1}$  zolağa təsadüf edir.

Ditiiranların (16-23)  $^1\text{H NMR}$  spektrində kükürdə birləşmiş  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$  fraqmentində olan beş protonun siqnalı multiplet halında 3.45-3.58 m.h.-də saşkar olunur. β-asetoksitiollarda (24-27) isə həmin fraqmentə asetil qrupu birləşdiyinə görə, onun mənfi induksiya effektinin təsirindən protonların siqnalı 4.36 m.h.-də nisbətən zəif

aydınlaşır. Kükürdə birləşmiş metin qrupunun yeganə protonun siqnalı isə 3,11 m.h.-də aşkar olunur. CH<sub>3</sub>CO qrupundakı üç protonun siqnalları isə 2,1 m.h.-də singlet halında aydınlaşır.

Bütün yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, protonlaşmış tiiran halqasına



Dimerləşmə reaksiyasının ehtimal edilən sxemindən görüldüyü kimi, əvvəlcə, tiiran halqasına perxlorat anionunun nukleofil hücumundan kovalent əlaqəyə malik perxlorat alınır - bu hal oksiranların litium-perxloratlarla reaksiyasından alınmış və ətraflı xarakterizə edilmişdir [11]. Lakin β-oksialkilperxloratlardan fərqli olaraq, β-vəziyyətində mercapto qrupu

nukleofilin hücumunun istiqaməti ən az fəza çətinliyi olan karbon tərəfindən olur və bununla da üçüzvlü halqanın qırılması Krasuski qaydası üzrə gedir. Dimerləşmə reaksiyasının mexanizmi aşağıdakı sxemdə olduğu kimi ehtimal olunur:

yerləşən β-mercaptoalkil perxloratlar olduqca qeyri stabildir. Bu onunla izah edilir ki, sulfidril (SH) qrupunun nukleofilliyi hidroksil qrupuna nisbətən yüksək olduğuna görə, nukleofil perxlorat qrupunun daxili molekulyar nukleofil əvəz etməsi nəticəsində dimerləşmə hadisəsi asanlıqla baş verir.

**Cədvəl 2.** Ditiyanların (16-23) çıxımı, fiziki-kimyəvi sabitləri və element analizi

№	Çıxım, %-lə	Ərimə tem., °C	Tapılmışdır, %			Brutto formulu	Hesablanmışdır, %			R <sub>f</sub>
			C	H	S		C	H	S	
16	80	58	34.61	4.26	18.49	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	34.88	4.09	18.62	0.57
17	82	72	32.73	3.05	14.27	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> F <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	32.44	3.17	14.43	0.41
18	79	85	30.68	2.76	11.55	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> F <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	30.89	2.59	11.78	0.63
19	81	64	35.43	3.72	15.58	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> F <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	35.29	3.95	15.70	0.36
20	90	38	46.03	7.51	30.56	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	46.12	7.74	30.78	0.56
21	92	47	50.49	8.72	27.05	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	50.81	8.52	27.13	0.48
22	90	52	54.72	9.27	24.43	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	54.50	9.14	24.25	0.72
23	92	69	57.67	9.42	22.06	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	57.48	9.65	21.92	0.54

Cədvəl 3. Sintez edilmiş β-asetoksitiolların (24-27) çıxımı, fiziki-kimyəvi və element analizi

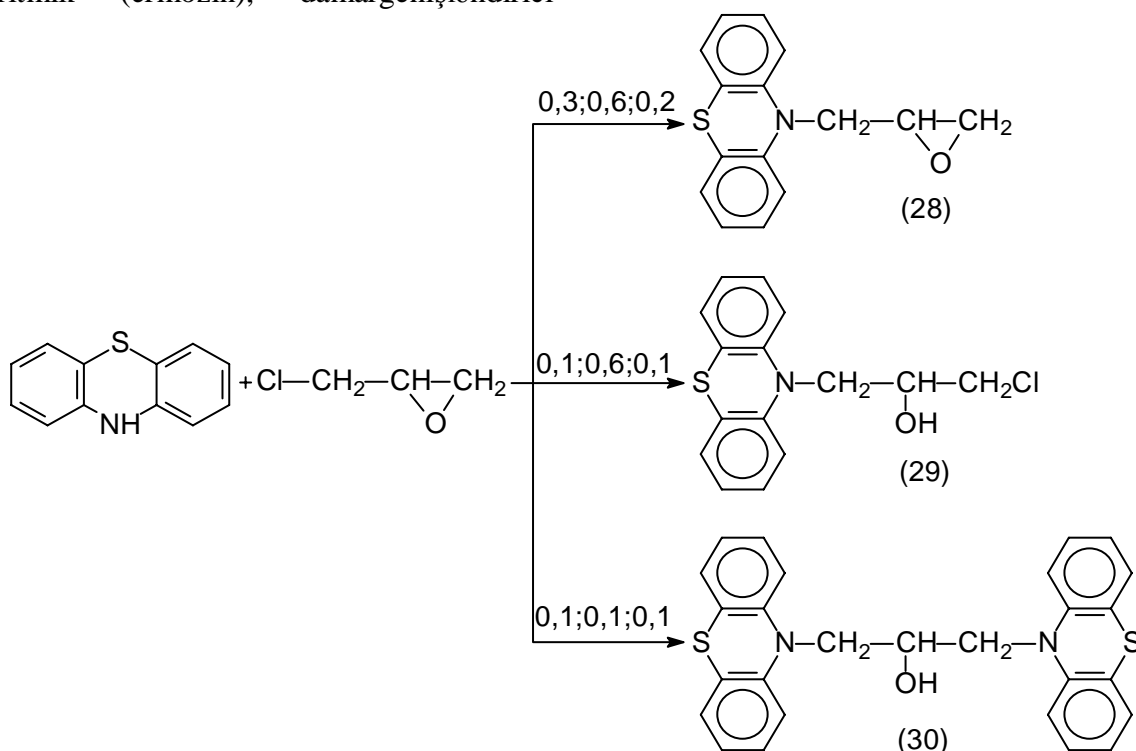
№	Çıxım, %-lə	Ərimə tem., °C	Tapılmışdır, %			Brutto formula	Hesablanmışdır, %			R <sub>f</sub>
			C	H	S		C	H	S	
24	10	52	36.41	4.55	13.66	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> S	36.20	4.77	13.80	0.75
25	9	63	34.27	3.81	11.52	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> F <sub>5</sub> S	34.04	3.92	11.36	0.62
26	11	75	32.41	3.54	9.48	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> H <sub>3</sub> F <sub>7</sub> S	32.54	3.33	9.65	0.84
27	8	88	36.52	4.23	12.44	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> F <sub>4</sub> S	36.36	4.57	12.13	0.69

Beləliklə, tiiranların turşularla qarşılıqlı reaksiyasında litium-perxloratın əlavə edilməsi gözlənilməz nəticənin alınmasına gətirib çıxarır və nəticədə 1,4-ditianların alınması üçün bizim tərəfimizdən çox əlverişli yeni təcrübə üsul işlənilib hazırlanmışdır. Digər tərəfdən molekulunda eyni zamanda nukleofil və elektrofil xassə daşıyan güclü alkiləşdirici reagent olan β-asetiloksimercaptanlar almağa nail olunmuşdur. Sintez olunan birləşmələrin təmizliyi element analiz, nazik təbəqəli xromatoqrafiya, quruluşu isə fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə təsdiq edilmişdir.

Tərkibində kükürd və azot olan heterotsiklik birləşmələr içərisində fenotiazin törəmələri xüsusi yer tutur. Onlardan bəziləri neyroleptik (propazın, diprazın, aminazın), antiritmik (ermozin), damargenişləndirici

(nonoxlazin) və.s təsirə malik dərman preparatları tibbi praktikada geniş tətbiq olunur [12]. Fenotiazinin alkilaminəvəzli törəmələrinin kimyəvi quruluşu ilə formakoloji təsiri arasındakı asılılıqları öyrənməklə müəyyən edilmişdir ki, 10 və 2 vəziyyətindəki əvəzləyicilərin xarakterindən asılı olaraq onlar müxtəlif dərəcədə neyroleptik, adrenolitik, spazmolitik və.s təsir göstərirlər. Son vaxtlarda aparılan tədqiqatlarda göstərilmişdir ki, fenotiazinin müxtəlif törəmələri oksidləşmənin qarşısını alan inhibitor kimi tədqiq edilir [13].

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq və bu istiqamətdə aparılan tədqiqat işlərinin davamı kimi fenotiazinin epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsiri bizim tərəfimizdən öyrənilmişdir [8, 14, 15]:



Birinci mərhələdə başlanğıc maddə kimi istifadə olunan fenotiazin məlum üsul ilə difenilamin əsasında alınmışdır. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsullu ilə nəzarət edilmiş və göstərilən maddələrin mol miqdarından asılı olaraq üç yeni maddənin alındığı müəyyən edilmişdir. Reaksiya apertonlu həlledici kimi dimetilsulfoksid mühitində və katalizator kimi xırdalanmış natrium hidrosiddən istifadə etməklə aparılmışdır.

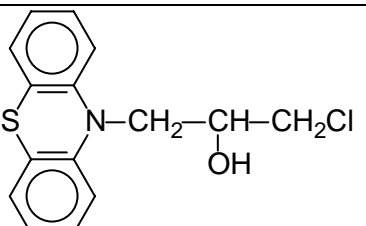
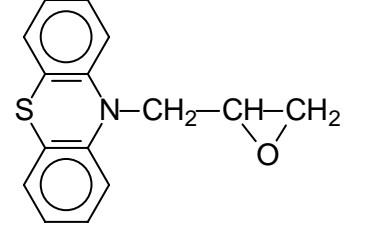
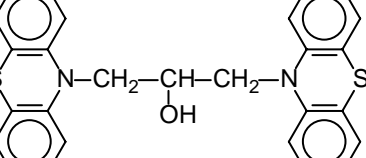
Digər apertonlu həlledicilərdən (dimetilformamid, dioksan, aseton) eləcə də natrium hidrosid əvəzinə kalium hidrosid qələvisindən istifadə etmək (28), (29), (30) maddələrinin çıxımına təsir etmir.

Sintez edilmiş birləşmələrin fiziki kimyəvi sabitləri cədvəl 4-də göstərilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu İQ və NMR,  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

Fenotiazinin İQ spektrində görünən intensiv zolaq  $3390\text{ cm}^{-1}$  NH rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir. Beləki NH rabitəsinə  $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$  və oksiranil fraqmentini daxil etdikdə həmin zolaq itir. Onun yerinə  $3420\text{ cm}^{-1}$  zolaq ortaya çıxır.

Bu isə (30) birləşməsində daxili hidrogen əlaqəsində iştirak edən hidrosil qurupunu xarakterizə edir. Bütün (28-30) birləşmələrdə  $1325\text{ cm}^{-1}$  zolağı C–N əlaqəsinin valent rəqslərini xarakterizə edir.

**Cədvəl 4.** Sintez edilmiş birləşmələrin (28-30) çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri və element analizi

№	Birləşmənin formulu	Tər.C	Tapılmışdır				Brutto formulu	Hesablanmışdır			
			C	H	S	N		C	H	S	N
29		160	61.62	4.63	10.84	4.65	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NOSCl}$	61.75	4.80	10.98	4.80
28		144	70.44	4.98	12.40	5.33	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NOS}$	70.58	5.09	12.54	5.49
30		192 (parçalanır)	71.22	4.72	13.96	6.02	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$	71.36	4.84	14.10	6.1

1,2-Epoksi-3-fenotiazinilpropan (28) birləşməsində oksiran halqasının asimmetrik, simmetrik və pulsasion rəqslərinə  $835$ ,  $1075$  və  $1245\text{ cm}^{-1}$  zolaqlar müvafiq gəlir. İki aromatik halqada olan C=C rabitəsinin valent rəqsləri  $1580$ - $1445\text{ cm}^{-1}$  sahəsindəki zolaqlarla xarakterizə olunur.  $765\text{ cm}^{-1}$  zolağı C–Cl rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir.

İlkin məhsul kimi istifadə olunan fenotiazin birləşməsində ən zəif sahədə NH

fraqmentində olan yeganə hidrogenin siqnalı 8 m.h. sinqlet şəklində müşahidə edilməsinə baxmayaraq, bu hal sintez edilmiş birləşmələrdə müşahidə edilmədi, lakin N– $\text{CH}_2$  fraqmentinə malik birləşmələrdə (28-30) sahəsində iki protona aid siqnal 4.15-4.21 m.h. aydınlaşır.

Fenotiazinil fraqmentinə malik bütün birləşmələrin (28-30) NMR  $^{13}\text{C}$  spektrində 116, 125, 141 m.s. aydınlaşan piklər alınır. Bu isə

müxtəlif elektron sıxlığa malik karbonları xarakterizə edir.

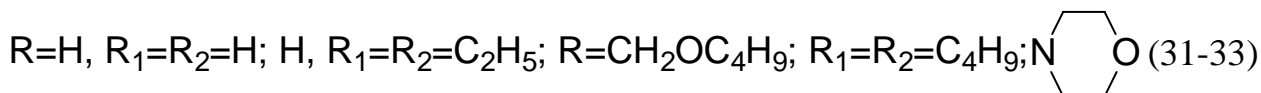
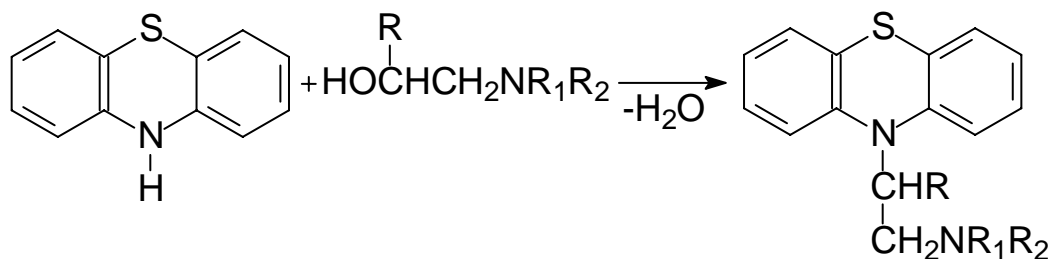
Tərkibində kükürdsaxlayan heterotsiklik birləşmələr içərisində ən çox tətbiq sahəsi tapan və sənayedə geniş istifadə olunan birləşmə fenotiazin və onun törəmələridir. Onların tətbiq sahəsi o qədər genişdir ki, onu qiymətləndirmək də çətindir. Fenotiazinin özü meyvə ağaclarında sürfə qoymuş ziyanvericiləri məhv etmək üçün ən lazımlı insektsid hesab olunur və meyvələrə heç bir ziyan vermir. Ondən moskitlərin məhv edilməsində də insektsid kimi istifadə edilir. Bəzi fenotiazin törəmələri boyaq kimi tətbiq sahəsi tapmışdır. Onlardan ən geniş istifadə olunan göy metiləni və azın boyalarını misal göstərmək olar. Bu isə pambıq parçaların boyanması üçün ən münasib boyadır. Bu sinif birləşmələrin ən geniş tətbiq sahələrindən bir də dərman maddəsi kimi tibbi klinikada

istifadəsidir. Hazırda geniş istifadə olunan etopropazin, aminazin, prometazin, trifiazin və digərlərini buna misal göstərmək olar.

Son vaxtlarda fenotiazin törəmələri sürtkü yağlarının, polimerlərin oksidləşməsinin qarşısını alan inhibitorlar kimi patentlərdə və digər ədəbiyyat məlumatlarında nəzər-diqqəti cəlb edir.

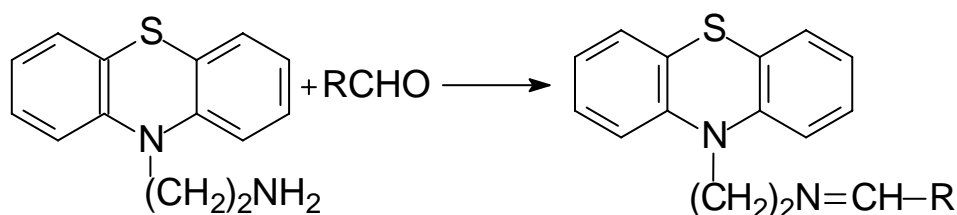
Fenotiazin törəmələrinin sintezi və alınan birləşmələrin quruluşu ilə onların funksional xassələrinin tədqiqi sahəsində aparılan elmi-tədqiqatları davam etdirərək bizim tərəfimizdən bəzi fenotiazin törəmələri sintez və xarakterizə edilmişdir [14,16-17].

İlk dəfə olaraq bəzi aminspirtlər ilə fenotiazin 180°C-də həlledici iştirakında və onsuz qızdırılır və su ayrılmaqla fenotiazinin N-əvəzli törəmələri alınmışdır.



Fenotiazon birləşməsi ilə benzaldehyd və salisil aldehydin kondensləşməsi 80°C

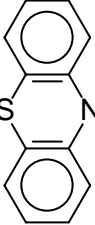
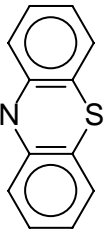
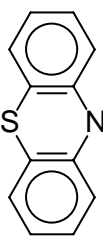
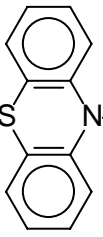
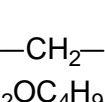
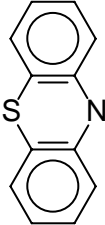

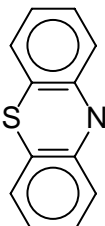
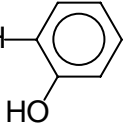
temperaturda benzol mühitində aparılır və müvafiq azometinlər (35-36) alınır:



Sintez edilmiş birləşmələr kristal birləşmələr olub suda həll olurlar. Lakin onlar üzvi həlledicilərdə həll olur. Alınmış

birləşmələrin çıxımı və digər fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5. Sintez edilmiş birləşmələrin (31-36) çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri və element analizi

№	Birləşmənin formulu	t <sub>er</sub> , °C	Tapılmışdır, %				Brutto formulu	Hesablanmışdır, %			
			C	H	S	N		C	H	S	N
31	 N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	160	16.29	5.66	13.08	11.41	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	69.42	5.78	13.22	11.57
32	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N 	128	72.32	7.20	9.26	10.59	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S	72.48	7.38	9.39	10.74
33	 N-CH-CH <sub>2</sub> -N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	177	73.86	8.54	6.19	8.28	C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> SO	73.97	8.67	7.30	8.40
34	 N-CH-CH <sub>2</sub> -N    CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	145-146	73.87	6.75	8.32	7.29	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> SO	73.97	8.67	7.30	8.40
35	 N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N=CH 	145	79.58	5.57	3.29	3.27	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> NS	79.74	5.70	4.43	4.43
36	 N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N=CH 		75.54	5.57	9.46	4.05	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NSO	75.68	5.71	9.61	4.20

Fenotiazin törəmələrinin (31-36) quruluşu IQ,  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiya metodları ilə təsdiq olunmuş təmizlikləri isə

nazik təbəqəli xromatoqrafiya və element analizi ilə yoxlanılmışdır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Фокин А.В., Аллахвердиев М.А., Коломиец А.Ф. Новое в химии тиранов // Успехи химии. 1990. т. 59. №5. С. 705-737.
2. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. М.: Наука. 1978. С.343
3. Гусейнова А.Т. Ингибирующие свойства 2-метилфенилзамещенных 1,2-аминопроантиолов. // Химические проблемы. 2005. №3. С.102-104.
4. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Гусейнова Т.М. и др. Синтез и антимикробная активность алкоксизамещенных 1,2-аминопроантиолов. // Журнал прикладной химии. 1994. т.67. №11. С.1872-1876.
5. Hüseynova A.T. Yeni çoxflüorlu birləşmələrin sintezi, xassələri və tədqiqi. // Kimya Problemləri jurnalı. 2006. №2. S.251-256.
6. Нуретдинова О.Н., Арбузов Б.А. О взаимодействии О,О-диэтил-β-окси-γ-хлоропропилдитиофосфата и β-окси-γ-хлоропропилдитиоацетата с основаниями. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1970. №1. С.145.
7. Нуретдинова О.Н., Арбузов Б.А. Реакция эпоксисоединения с солями тиокислот.// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. №2. С.353.
8. Гусейнова А.Т., Рзаева И.А., Алиева К.И., Аллахвердиев М.А. Синтез и антиокислительная активность N,N-диэтилтиокарбаматсодержащих 1,2-аминопроантиолов. // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82. Вып. 12. С.2008-2013.
9. Battistini G., Grotti P., Ferretti M., Mascia F. Marked normal salt effects on the stereoselectivity of the ring opening of an oxirane in acedic medium. // J. Org Chem., 1977. v. 42. №25. p. 4067-4071.
10. Oscar P.Y., Ronald B.P. The region of mechanistic traistition in acidic-catalyzed epoxide ring opening. A mechanistic switch mediated by salt in aqueous media // J. Amer. Chem. Soc., 1980. v. 102. №16. p. 5311-5316.
11. Магеррамов А.М., Тагиева С.Б., Аллахвердиев М.А. и др. "Допинг эффект" перхлората лития в кислотно-катализируемом раскрытии тиранов и тиетанов с образованием 1,3-дитианов и меркаптоалкилперхлоратов. // ЖОрХ. 1991. Т.27. №4. С.802-803.
12. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина. 1987. С.39.
13. Гольдфейн М.Д., Гладышев Г.П. Кинетика и механизм ингибированной полимеризации виниловых мономеров. // Успехи химии. Т.57. №11. С.1888.
14. Hüseynova A.T. Fenotiazin ilə 1,2-epoksi-3-xlorpropanın reaksiyasının tədqiqi. // Kimya problemləri . 2009. № 2. S.354-357.
15. Hüseynova A.T., Məmmədova R.E., Məhərrəmov A.M. və b. Bəzi fenotiazin törəmələrinin sintezi. // Kimya problemləri. № 4. 2009. s.688.
16. Гусейнова А.Т. Аллахвердиев М.А., Магеррамов А.М. Исследование реакции фенотиазина с эпихлор- гидрином в присутствии различных катализаторов. // Тезисы докладов респ. конф. молодых ученых химиков, посвяю. 95-летию академика М.Ф.Нагиева. Баку. 2003. С.222.
17. Гусейнова А.Т., Аллахвердиев М.А., Магеррамов А.М. Взаимодействие фенотиазина с эпихлоргидрином в присутствии щелочей. / Современные научные проблемы и перспективы. Баку. 2000. С.148.

---

**СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3-ХЛОР -1,2-ЭПОКСИПРОПАНА***А.Т.Гусейнова*

*На основе 3-хлор-1,2-эпоксипропана синтезированы серосодержащие замещенные оксираны и тираны. Исследовано взаимодействие 3-хлор-1,2-эпоксипропана с фенотиазинами. Взаимодействием некоторых тиранов с уксусной кислотой были синтезированы новые дитианы и  $\beta$ -ацетокситиолы.*

**Ключевые слова:** тиран, тиетан, фенотиазин

**SYNTHESIS OF VARIOUS SULFUR –CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS  
ON THE BASIS OF 3-CHLOR -1,2 EPOXYPROPANE***А.Т.Нусейнова*

*On the basis of 3-chlor-1,2 epoxypropane the sulfur –containing substituted oxyranes and thiiranes have been synthesized. Interaction of 3-chlor-1,2-epoxypropane with phenothiazine has been examined. By the interaction of some thiiranes with acetic acid the new dithianes and  $\beta$ -acetoxythiols have been synthesized.*

**Keywords:** tiiran, tietan, fenotiazin

*Поступило в редакцию 18.03.2011*