

Izotiokyanáty (XXII)

Syntéza monoizotiokyanatých a diizotiokyanatých derivátov difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu

M. UHER, K. ANTOŠ, Š. KOVÁČ

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Syntetizovalo sa päť izotiokyanátov, odvodených od difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu, tiofosgénovou metódou. Okrem dvoch už známych izotiokyanátov ostávajúce tri sú nové, doteraz neopísané látky. Uvádza sa syntéza a interpretujú sa infračervené spektrá skúmaných látok.

V predchádzajúcich prácach [1, 2] sme uviedli syntézu (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidov a (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfónov, ktoré sa javili zaujímavými po stránke biologických účinkov.

Podobne sa ukázali zaujímavými aj izotiokyanátoderiváty difenylsulfidu a difenylsulfónu, z ktorých *p*-izotiokyanátodifenylsulfid sa použil ako insekticíd [3] a *p,p'*-diizotiokyanátodifenylsulfón ako fungicíd a tuberkulostatikum [4—6, 9]. Niektoré medziprodukty pri príprave tejto skupiny izotiokyanátov sú takisto biologicky účinné, napríklad *p,p'*-dinitrodifenylsulfid [7] a *p,p'*-diaminodifenylsulfón [8] proti streptokokom, *Mycobacterium tuberculosis H 37 Rv* in vitro [9] a proti malárii [10].

Z hľadiska biologických účinkov [11, 12] sme sa v tejto práci zamerali na syntézu monoizotiokyanátoderivátov a diizotiokyanátoderivátov difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu.

Z uvedených izotiokyanátov sa už syntetizovali *p*-izotiokyanátodifenylsulfid [3] ditiokarbamátovou metódou, *p,p'*-diizotiokyanátodifenylsulfón tiofosgénovou metódou buď priamo pôsobením tiofosgénu [4—6, 13, 14], alebo účinkom trichlórmetánsulfenylchloridu a chloridu cínateho na príslušný amín [4—6].

Medziprodukty potrebné na prípravu izotiokyanátov syntetizovali rozliční autori týmito postupmi:

p-Aminodifenylsulfid sa syntetizoval cez kyselinu benzénsulfínovú [15, 16], z *p*-brómanilínu a fenylymerkaptidu medi [24] alebo postupom podľa [10, 17—23].

p-Aminodifenylsulfoxid sa pripravil jednak zahrievaním anilínu s kyselinou benzénsulfínovou [15, 25, 26], jednak oxidáciou *p*-acetylaminodifenylsulfidu [27].

p-Aminodifenylsulfón možno pripraviť redukciou nitroderivátu [10, 20, 23, 28—31], ako aj Friedelovou—Craftsovou reakciou z *p*-acetylaminobenzénsulfochloridu [46] a benzénu [31].

p,p'-Diaminodifenylsulfid a *p,p'*-diaminodifenylsulfón sa získali prevažne redukčnými metódami z dinitroderivátov [8, 20, 32—39, 48], ako aj ďalšími metódami [40—45].

O biologických účinkoch sledovaných derivátov budeme referovať na inom mieste.

Experimentálna časť

Na syntézu monoizotiokyanátoderivátov a diizotiokyanátoderivátov difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu sme použili príslušné aminoderiváty a diaminoderiváty.

Príprava aminoderivátov difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu

p-Aminodifenylsulfid sme pripravili dvoma spôsobmi: podľa metódy O. Hinsberga [15] a E. Knüslho [31]; *p*-aminodifenylsulfoxid podľa [15] a *p*-aminodifenylsulfón podľa [31].

Príprava diaminoderivátov difenylsulfidu a difenylsulfónu

p,p'-Diaminodifenylsulfid sme pripravili redukciou *p,p'*-dinitrodifenylsulfidu [34] a zahrievaním anilínu so sírou za prídania kyslíčnika olovnatého [35].

Potrebný *p,p'*-dinitrodifenylsulfid sme syntetizovali dvoma metódami, a to podľa [38], pričom výťažky udávané autormi a nami získané sú totožné (47 %), a podľa [47] s tým, že sa upresnila koncentrácia použitej kyseliny soľnej (9 %). Výťažky podľa patentovej literatúry [47] boli 70—80 %, nami získané 58 %.

p,p'-Diaminodifenylsulfón sme pripravili redukciou *p,p'*-dinitrodifenylsulfónu činom a koncentrovanou kyselinou soľnou [37].

Príprava monoizotiokyanátoderivátov a diizotiokyanátoderivátov difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu

Všetky izotiokyanáty uvádzané v práci sme syntetizovali z príslušných amínov tiofos-
génovou metódou podľa nasledujúceho postupu:

0,05 mólu príslušného amínu sa rozpustí v 100 ml chloroformu a získaný roztok sa za

Tabuľka 1

Syntetizované monoizotiokyanátoderiváty a diizotiokyanátoderiváty difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu

Číslo	Zlúčenina	Sumárny vzorec	M	Analýza				B. t./b. v. [°C/torr]	Výťažok [%]
				% N		% S			
				vypočítané	zistené	vypočítané	zistené		
I	<i>p</i> -izotiokyanátodifenylylsulfid	C ₁₃ H ₉ NS ₂	243,34	—	—	—	—	180/2	55,2
II	<i>p</i> -izotiokyanátodifenylylsulfoxid	C ₁₃ H ₉ NOS ₂	259,34	5,40	5,60	24,73	24,67	107—110 (benzín)	34,0
III	<i>p</i> -izotiokyanátodifenylylsulfón	C ₁₃ H ₉ NO ₂ S ₂	275,34	5,09	5,31	23,29	22,99	129— —130,5 (éter)	56,9
IV	<i>p,p'</i> -diizotiokyanátodifenylylsulfid	C ₁₄ H ₈ N ₂ S ₃	300,41	9,33	9,27	32,02	31,78	74—77 (benzín)	39,3
V	<i>p,p'</i> -diizotiokyanátodifenylylsulfón	C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₂ S ₃	332,41	—	—	—	—	169 (alkohol— —voda)	42,1

intenzívneho miešania pri laboratórnej teplote v priebehu pol hodiny prikvapáva do emulzie 0,055 mólu tiofosgénu v 100 ml vody. Do reakčnej zmesi sa počas reakcie pridáva uhlíčitán vápenatý alebo kyslý uhlíčitán sodný. Po skončení pridávania amínu sa zmes ešte 1/2 až 1 hodinu mieša. Potom sa chloroformová vrstva oddelí, vysuší chlóríd-om vápenatým a chloroform sa oddestiluje. Zvyšok sa nechá vykryštalizovať; získané izotiokyanáty sa potom prekryštalizujú z vhodného rozpúšťadla.

Údaje charakterizujúce syntetizované izotiokyanáty sú uvedené v tab. 1.

Spektrálne merania

Infračervené spektrá skúmaných izotiokyanátov sa namerali na dvojlúčovom hranolovom prístroji UR-10 Zeiss v oblasti 400—3600 cm^{-1} v květách z KBr o hrúbke 0,427 mm pri koncentrácii 0,025 mol/l CCl_4 .

Prístroj sa kalibroval na polystyrénovú fóliu o hrúbke 25 μm . Presnosť odčítania vlnočtov je $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ v celej oblasti okrem oblasti 2000—2200 cm^{-1} , kde je táto presnosť $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ v dôsledku veľkej polovičnej šírky pásov $\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ ($\Delta\tilde{\nu} 1/2 > 100 \text{ cm}^{-1}$).

Čistota skúmaných látok sa overila elementárnou analýzou, stanovením bodu topenia a na základe neprítomnosti pásu $\tilde{\nu}_{\text{sym. N-H}}$ a $\tilde{\nu}_{\text{asym. N-H}}$ väzieb na ich infračervených spektrách.

Výsledky a diskusia

Frekvencie charakteristických skupín skúmaných izotiokyanátov sú v tab. 2.

Na infračervených spektrách všetkých izotiokyanátov sa pozorujú v oblasti

Tabuľka 2

Frekvencie väzieb monoizotiokyanátov a diizotiokyanátov difenylsulfidu, difenylsulfoxidu a difenylsulfónu [cm^{-1}]

Číslo	Zlúčenina	$\tilde{\nu}_{\text{sym. NCS}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C-X}}$	$\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$	$\tilde{\nu}_{\text{K}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sym. S=}}$	$\tilde{\nu}_{\text{asym. S=}}$
I	<i>p</i> -izotiokyanátodifenylsulfid	935 str	1255 sl	2040 vs (2080 vs)	2190 sl		
II	<i>p</i> -izotiokyanátodifenylsulfoxid	938 str	1256 sl	2034 vs (2080 vs)	2194 sl		
III	<i>p'</i> -izotiokyanátodifenylsulfón	940 str	1260 sl	2030 vs (2080 vs)	2200 sl	1163vs	1342 s
IV	<i>p,p'</i> -diizotiokyanátodifenylsulfid	937 str	1255 sl	2040 vs (2080 vs)	2192 sl		
V	<i>p,p'</i> -diizotiokyanátodifenylsulfón	940 str	1260 sl	2028 vs (2080 vs)	2200 sl	1163vs	1342 s

s — silný, sl — slabý, str — stredný, vs — veľmi silný.

$\tilde{\nu}_{\text{S=O}}$ pri sulfoxide 1057 cm^{-1} (s).

2000—2200 cm^{-1} charakteristické komplexné pásy $\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ [49, 50], ktorých hodnoty frekvencií sa zvyšujú v poradí:

	sulfón	<	sulfoxid	<	sulfid
$\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$	2030 cm^{-1}		2034 cm^{-1}		2040 cm^{-1}

Tieto rozdiely vo frekvenciách sú zapríčinené predovšetkým v dôsledku uplatnenia —I efektu skupín obsahujúcich síru, ktoré sa zväčšujú v opačnom poradí než vyššie uvedené frekvencie $\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ (schéma 1).

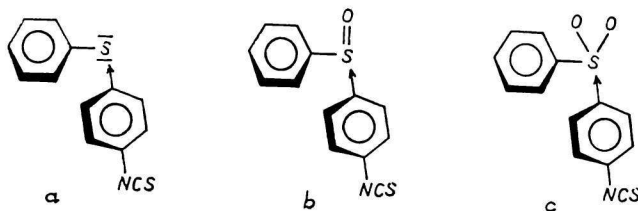


Schéma 1.

Veľmi malé rozdiely vo frekvenciách $\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ sulfoxidu (b) a sulfónu (c) poukazujú na to, že v prípade sulfoxidu (b) sa v dôsledku nerovinného usporiadania π -elektrónového systému skupiny S=O s π -elektrónovým systémom aromatického kruhu, na ktorom je viazaná skupina —NCS, nemôže uplatniť mezomérna interakcia skupiny S=O s aromatickým jadrom. V tomto prípade sa uplatňuje len —I efekt skupiny S=O.

Symetrické vibrácie väzieb —NCS sa zvyšujú v opačnom poradí ako asymetrické vibrácie väzieb —NCS:

	sulfón	>	sulfoxid	>	sulfid
$\tilde{\nu}_{\text{sym. NCS}}$	940 cm^{-1}		938 cm^{-1}		935 cm^{-1}

Okrem najintenzívnejšieho pásu $\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ sa na spektrách všetkých látok pozoruje ďalší pás ($\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$), ktorého presnú polohu bolo ťažko určiť v dôsledku toho, že ide o ploché maximum.

Ďalej sú na spektrách skúmaných izotiokyanátov pomerne slabé pásy pri $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ (v tab. 2 označené ako $\tilde{\nu}_K$), ktoré možno podľa literatúry [51] považovať za pásy vznikajúce kombináciou pásu pri $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ (pás podľa Wiffenovho označovania ako q vibrácia [49, 51] a pásu $\tilde{\nu}_{\text{sym. NCS}}$ pri 938 cm^{-1} .

Frekvencie väzieb $\tilde{\nu}_{\text{asym. SO}_2}$ sa prejavujú na spektrách pri 1342 cm^{-1} a väzieb $\tilde{\nu}_{\text{sym. SO}_2}$ pri 1163 cm^{-1} . V oboch prípadoch ide o intenzívne pásy, pričom pásy $\tilde{\nu}_{\text{sym. SO}_2}$ sú intenzívnejšie než pásy $\tilde{\nu}_{\text{asym. SO}_2}$. Ako vidieť v tab. 2, poloha týchto pásov je v oboch prípadoch rovnaká, čo súhlasí s údajmi v literatúre [29, 52], podľa ktorých frekvencie väzieb S=O pri sulfónoch podobne ako frekvencie väzieb S=O pri sulfoxidoch sú ovplyvnené len indukčnými efektmi substituentov.

Na spektrách všetkých skúmaných izotiokyanátov pozorovať pomerne silné pásy pri $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, ktoré N. S. Ham a J. B. Willis [49] prisudzujú vibráciám väzieb C—N, kým N. Marcano a spolupracovníci [53] vibráciám väzieb C—S.

V prípade sulfidov I a IV a sulfoxidu II sa na spektrách pozoruje tento pás pri $1097 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, kým v prípade sulfónov III a V pri 1108 cm^{-1} . Priradenie tohto pásu

podrobnejšie rozoberieme v ďalšej práci pri interpretovaní väčšieho počtu izotiokyanátov difenylsulfidu a difenylsulfónu.

Poloha pásov prislúchajúcich vibráciám C=C aromatických systémov je pri všetkých izotiokyanátoch rovnaká ($\bar{\nu}_{\text{C=C}} = 1592 \text{ cm}^{-1}$).

Ďakujeme doc. Ing. O. Liškovi, CSc., za vykonanie analýz a G. Krchňáčkovej za nameranie infračervených spektier.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (XXII)
СИНТЕЗ МОНО- И ДИИЗОТИОЦИАНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ДИФЕНИЛСУЛЬФИДА, ДИФЕНИЛСУЛЬФОКСИДА И ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

М. Угер, К. Антош, Ш. Ковач

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе приведен способ получения моно- и диизотиоцианатных производных дифенилсульфида, дифенилсульфоксида и дифенилсульфона, из которых три являются новыми, до сих пор неописанными соединениями. Для получения изотиоцианатов был применен тиофосгеновый метод с выходом от 34 до 57 %.

Из анализа инфракрасных спектров синтезированных веществ вытекает, что частоты $\bar{\nu}_{\text{асим. NCS}}$ и $\bar{\nu}_{\text{сим. NCS}}$ находятся в большей мере под влиянием —I эффектов групп, содержащих серу.

Перевел М. Федоронько

ISOTHIOCYANATES (XXII)
THE SYNTHESIS OF MONO- AND DIISOTHIOCYANATE DERIVATIVES
OF DIPHENYLSULPHIDE, DIPHENYLSULPHOXIDE AND
DIPHENYLSULPHONE

M. Uher, K. Antoš, Š. Kováč

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

The paper deals with the synthesis of mono- and diisothiocyanate derivatives of diphenylsulphide, diphenylsulphoxide and diphenylsulphone, respectively. All isothiocyanates reported were prepared by the thiophosgene method through the corresponding amines, with the yield in the range of 34—57 %. A part of the compounds synthesised has been already described in the literature. Besides three newly synthesised isothiocyanates are reported.

The frequencies of the NCS group of the compounds in question have been measured. The results suggest that inductive effects of the substituents containing the sulphur atom largely control the variation of $\bar{\nu}_{\text{as NCS}}$, and $\bar{\nu}_{\text{s NCS}}$, respectively.

Translated by Š. Kováč

LITERATÚRA

1. Uher M., Antoš K., Kristián P., Drobnica L., *Chem. zvesti* **21**, 44 (1967).
2. Uher M., Antoš K., Floch L., *Sborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, 21. Bratislava 1967.
3. U. S. pat. 2 263 386 (Nov 18, 1942).
4. U. S. pat. 2 938 042 (May 24, 1960).
5. Brit. pat. 841 824 (July 20, 1960).
6. Rak. pat. 205 283 (Sept. 10, 1959).
7. Fourneau E., Tréfouël J., Nitti F., Bovet D., *Compt. rend.* **204**, 1763 (1937).
8. Raiziss G., Clemence L. W., Severac M., Moetsh J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2763 (1939).
9. Corvajal G., Rojas Sierra W., *Ciencia (Mex.)* **20**, 37 (1960).
10. Gilman H., Broadbent H. S., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2054 (1947).
11. Nemeč P., Drobnica L., Antoš K., Kristián P., Hulka A., *Biologické práce SAV IV/9*, 41 (1958).
12. Nemeč P., Drobnica L., Antoš K., Kristián P., Hulka A., *Biologické práce SAV VIII/2*, 84 (1962).
13. Schultz O. E., Gauri K. K., *Pharm. Zentr. Deut.* **99**, 364 (1960).
14. Martin D., Rieche A., Iyer R. N., *Arch. Pharm.* **296**, 641 (1963).
15. Hinsberg O., *Ber.* **36**, 113 (1903).
16. Litvinenko L. M., Cukerman S. V., Češko R. S., Kolesnikova B. M., *Ž. obšč. chim.* **27**, 1663 (1957).
17. Bourgeois M. M., Huber P., *Rec. trav. chim.* **31**, 30 (1912).
18. Mangini A., Passerini R., *J. Chem. Soc.* **1952**, 1168.
19. Gillespie R. J., Passerini R. C., *J. Chem. Soc.* **1956**, 3850.
20. Waldron W. R., Reid E. E., *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2399 (1923).
21. Kehrmann F., Bauer E., *Ber.* **29**, 2362 (1896).
22. Baruffini A., Gialdi F., *Farmaco (Pavia), Ed. Sci.* **13**, 911 (1958).
23. Gialdi F., Ponci R., Baruffini A., *Farmaco (Pavia), Ed. Sci.* **14**, 288 (1959).
24. Adams R., Reifschneider W., Nair M. D., *Croat. Chem. Acta* **29**, 277 (1957).
25. Leandri G., Mangini A., Passerini R., *J. Chem. Soc.* **1957**, 1386.
26. Ghersetti S., Pallotti M., *Gaz. chim. ital.* **93**, 1000 (1963).
27. Szmant H. H., McIntosh J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4356 (1951).
28. Ullmann F., Pasdermadjian G., *Ber.* **34**, 1150 (1901).
29. Amstutz E. D., Hunsberg I. M., Chessick J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1220 (1951).
30. Hambly A. N., O'Grady B. V., *Australian J. Chem.* **17**, 860 (1964).
31. Knüsli E., *Gaz. chim. ital.* **79**, 621 (1949).
32. Nietzki R., Bothof A., *Ber.* **27**, 3261 (1894).
33. Mangini A., Passerini R., *J. Chem. Soc.* **1956**, 4954.
34. Jap. pat. 774 (1960) (Febr. 9, 1960).
35. Moore M. L., Johnson T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1289 (1935).
36. Lefevre C., Desgrez Ch., *Compt. rend.* **198**, 1791 (1934).
37. Fromm E., Wittmann J., *Ber.* **41**, 2264 (1908).
38. Kulberg L. M., Ryklis S. G., Jufa P. A., Veltman R. P., *Ž. obšč. chim.* **26**, 168 (1956).
39. Dorn H., Hilgetag G., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* **6**, 669 (1964).
40. Heymann H., Fieser L. F., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1979 (1945).
41. Zasosov N. A., Gaľčenko M. J., *Ž. prikl. chim.* **19**, 580 (1946).
42. Van Arendonk A. M., Kleiderer E. C., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3521 (1940).

43. U. S. pat. 2 399 600 (April 30, 1946).
44. Zasosov V. A., Metelkova E. I., Galčenko M. I., *Med. prom. SSSR* **13**, 18 (1959).
45. Sov. pat. Avt. svid. No 107 263 (1957).
46. Adams R., Marwel C. J., *Org. Synt.*, Coll. Vol. **I**, 8 (1932).
47. Talian. pat. 428 780 (Jan. 3, 1948).
48. Gabel J. O., Španion A. L., *Ž. prikl. chim.* **12**, 1485 (1939).
49. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 279 (1960).
50. Kováč Š., Kristián P., Antoš K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 3664 (1965).
51. Whiffe D. H., *Spectrochim. Acta* **7**, 253 (1955).
52. Schreiber K. C., *Anal. Chem.* **21**, 1168 (1949).
53. Marciano N., Montaudo G., Passerini R., *Ann. chim. (Rome)* **52**, 121 (1962).

Do redakcie došlo 10. 5. 1967
V revidovanej podobe 28. 8. 1967

Adresa autorov:

*Ing. Michal Uher, CSc., prof. Ing. Kamil Antoš, CSc., doc. Ing. Dr. Štefan Kováč, CSc.,
Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*