

УДК 547.5

С.В. Хом`як, З.В. Губрій, С.І. Троценко, Ю.А. Копельців, В.З. Клеп, В.П. Новіков

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології біологічно-активних сполук, напівпродуктів та барвників**РЕЗОНАНСНО-СТАБІЛІЗОВАНІ ФЕНОКСИЛИ II.****ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСЛЕННЯ****1,3-ДИФЕНІЛ-5-(4-ГІДРОКСИ-3,5-ДИ-ТРЕТ.-БУТИЛФЕНІЛ)-ПІРАЗОЛІНУ-2**

© Хом`як С.В., Губрій З.В., Троценко С.І., Копельців Ю.А., Клеп В.З., Новіков В.П., 2000

Показано, що окислення 1,3-дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-піразоліну-2 ферріціанідомом калію у лужному середовищі веде до 1,3-дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-піразолу, як єдиного кінцевого продукту взаємодії, механізм утворення якого полягає у дегідруванні вихідного піразоліну до хінонметиду з подальшою ізомеризацією.

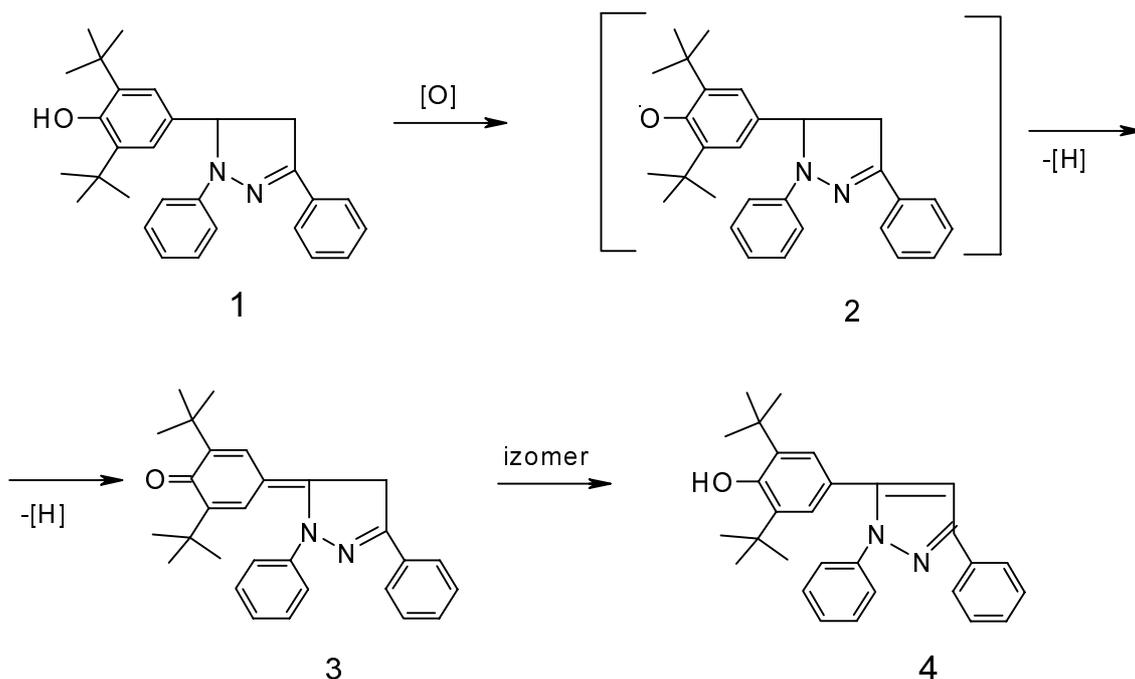
Is investigated that the oxydation 1,3-diphenil-5-(4-oxy-3,5-di-tret.-buthylphenil) -pirazolin-2 by red blood salt in an alcaline condition carries on to 1,3-diphenil-5-(4-oxy-3,5-di-tret.-buthylphenil)-pirazole, as alone finished product of interplay. The mechanism of formation of this product grounded on dehydration source of initial pirazoline up to quinonmethid with its consequent isomerization.

Ця робота є продовженням досліджень по одержанню резонансно-стабілізованих фенокиських радикалів [1].

1,3-Дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-піразолін-2 (1) запропонований як оптичний відбілювач полімерних матеріалів [2]. Від прототипу – 1,3,5-три-фенілпіразоліну-2 (люмінор червоно-фіолетовий- 440 РТ) – він відрізняється тим, що містить у своїй структурі фрагмент екранованого фенолу, а значить йому певною мірою притаманні властивості антиоксиданта [3].

Ми дослідили хімічну поведінку піразоліну (1) в умовах окислення. При обробці бензольного розчину піразоліну (1) надлишком лужного розчину червоної кров'яної солі вже через 5–10 хв піразолін (1) перестає фіксуватися методом ТШХ, реакційна суміш забарвлюється в інтенсивний бузковий колір. В ІЧ-спектрі бензольного шару відсутні характеристичні коливання просторово-ускладненого фенольного гідроксилу при  $3650\text{ см}^{-1}$ . ТШХ вказує на утворення одного основного продукту, забарвленого у бузковий колір і незначної кількості домішок, які залишаються на старті.

Спроби виділити в індивідуальному вигляді забарвлений продукт окислення успіху не принесли. Замість інтенсивно забарвленої не люмінісцентної речовини з високим виходом одержується люмінісцентний, практично не забарвлений продукт, в ІЧ-спектрі якого наявна смуга поглинання при  $3650\text{ см}^{-1}$ . Цей самий продукт утворюється при тривалому окисленні, а також при стоянні відділеного від окислювача бензольного шару. Молекулярна вага продукту окислення, визначена за допомогою кріоскопії, дуже наближена до молекулярної ваги вихідного піразоліну (1), що дає змогу виключити фрагментування або конденсацію сполуки, яка окислюється, і, навпаки, зробити висновок, що під час окислення скелет молекули не змінюється.



Найімовірніше, при окисленні піразоліну (1) спочатку утворюється хінонметид (3), ізомерний більш стабільному 1,3- дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-піразолу (4), який і є кінцевим стабільним продуктом окислення піразоліну (1).

Обраний окислювач повинен найперше дегідрувати просторово-екранований фенольний гідроксил до відповідного феноксилу (2). Наявність атома водню біля  $\alpha$ -вуглецевого атома, замісника в положенні 4 феноксилу (4), дає змогу йому стабілізуватися шляхом дегідрування з утворенням хінонметиду (3). Ізомеризація сполуки (3) у кінцевий продукт окислення (4) веде до ароматизації як хіноїдного, так і піразолінового циклів, і внаслідок цього, є термодинамічно вигідною. Просторове екранування карбонільної групи молекули (3) ускладнює її протонування і відповідно сповільнює ізомеризацію. Таким чином, метиленхіноїдна структура (3) стає відносно стабільною кінетично і її вдається зафіксувати спектральними методами та ТШХ.

Забарвлення першопочаткового продукту окислення вказує на наявність у його молекулі хромофорної групи, якою в запропонованій структурі (3) є хіноїдне ядро. Кінцевий піразолін не містить хромофорних груп і відповідно не повинен мати забарвлення, але йому як похідному піразолу, можуть бути притаманні люмінісцентні властивості. Таким чином, спостережені оптичні властивості продуктів окислення піразоліну (1), хінонметиду (3) та піразолу (4) узгоджуються з запропонованими для них структурними формулами.

Подальше окислення піразолу (4) надлишком лужного розчину червоної кров'яної солі не відбувається і він є кінцевим продуктом перетворення піразоліну (1) в обраних умовах. Стабільні вільні радикали при гетерогенному дегідруванні піразоліну (1) ферріціанідом калію у лужному середовищі не утворюються.

**Експериментальна частина.** ТШХ знімали на пластинках "Silufol UV 254", елюент суміш бензол-гексан, 1:5. Для контролю реакції знімали ІЧ-спектри в розчині бензолу на спектрофотометрі "Specord M-80", зневоднивши реакційну суміш. Спектр піразолу (4) знімали у таблетках KBr.

### 1,3-Дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-піразол (4).

До розчину 1,3-дифеніл-5-(4-гідрокси-3,5-ди-трет.-бутилфеніл)-піразоліну-2 (1) в 100 мл бензолу при кімнатній температурі долили розчин 9,87 г (0,03 моль) ферріціаніду калію в 150 мл 1N КОН. Енергійно струшували протягом 2–3 хв. Після розшарування органічний шар відділяли, промивали водою порціями по 100 мл до нейтрального середовища. Бензольний шар сушили над безводним хлоридом кальцію. В ІЧ-спектрі обезводненого бензольного шару відсутня смуга поглинання екранованого фенольного гідроксилу при  $3650\text{ см}^{-1}$ . Фільтрували, бензол випарювали у вакуумі водоструменевої помпи, залишок перекристалізували з гексану. Вихід – 2,5 г (58 %).  $T_{\text{пл}}$   $168^{\circ}\text{C}$ . Знайдено, %: С 82,13; Н 7,52; N 6,58.  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{ON}_2$ . Обчислено, %: С 82,07; Н 7,55; N 6,60. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3650 (О-Н); 3000-2900 (С-Н); 1600-1540 (С=С, Аr,С=N).

1. Хом`як С.В., Клеп В.З., Губицька І.І. Вільний радикал, стабілізований феноксил-гідрозильним резонансом // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 362. С.64–66.  
2. А.с.№ 1540232 СССР. 1,3-Дифеніл-5-(3,5-ди-трет.-бутил-4-оксифеніл)-піразолін-2 в качестве органического люминофора и оптического отбеливателя полимерных материалов / В.Т. Колесников, Ю.А. Копельцев, В.З. Клеп (СССР). № 4157813; Заявл. 8.12.86; Опубл. 1.09.89. 3. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1976.

УДК 5147.543:547.26',122

Д.Б. Баранович, Ю.П. Бандера, В.І. Лубенець, В.П. Новіков,  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології біологічно-активних сполук, напівпродуктів та барвників

## СИНТЕЗ ЕСТЕРІВ 3-(1,1-ДИОКСИТІАЦИКЛОПЕНТАН) ТІОСУЛЬФОКИСЛОТИ

□□ Баранович Д.Б., Бандера Ю.П., Лубенець В.І., Новіков В.П., 2000

Розроблено методики синтезу калієвої солі 3-(1,1-диокситіациклопентан)тіосульфокислоти та S-алкіл-(1,1-диокситіациклопентан-3-іл)тіосульфонатів.

A methodes of the synthesis of potassium salt of 3-(1,1-dithiacyclopentane)thiosulfur acid and S-alkyl-(1,1-dithiacyclopentane-3-il)thiosulfonates where done.

Пестицидні властивості мають сульфони аліфатичного, ароматичного та циклічного типу [1]. З метою розширення арсеналу біологічно-активних речовин і встановлення впливу сульфоланового циклу на реакційну здатність естерів тіосульфокислот була проведена робота по синтезу естерів 3-(1,1-диокситіациклопентан)тіосульфокислоти.

Сульфохлорид (I) одержували за загальною методикою [2]. Синтоном використовували сульфонілциклобутан. При взаємодії гідросульфіді калію і сульфіді натрію з (1,1-диокситіациклопентан-3-іл)сульфохлоридом одержали калієві і натрієві солі (III, IV). Алкілуванням солей (III, IV) синтезований ряд естерів 3-(1,1-диокситіациклопентан)тіосульфокислоти (V-X). Як алкілюючі агенти застосовували диметилсульфат, етилбромід, пропілбромід, бутилбромід, алілбромід, дибромбутен, дибромпентен, етиленбром-