

Izotiokyanáty (XVIII)

Syntéza a infračervené spektrá (*p*-izotiokyanátofenyl)-alkylsulfidov a (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfónov

M. UHER, K. ANTOŠ, P. KRISTIÁN, E. DROBNICA

*Katedra organickej chémie a Katedra mikrobiológie a biochémie
Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám

Syntetizovala sa séria (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidov a (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfónov s rôznou alkylovou skupinou tiofosgénovou metódou. Okrem niektorých už opísaných derivátov syntetizovali sme v našej práci 9 nových izotiokyanátov a 11 doteraz neopísaných medziproduktov. Z rozboru infračervených spektier pripravených izotiokyanátov vyplývajú niektoré odlišnosti v charaktere absorpčných maxím $\nu_{\text{asym. NCS}}$ v oblasti 2000—2200 cm^{-1} .

V doterajších prácach zameraných na štúdium prírodných izotiokyanátov sa opisuje väčšia skupina alifatických izotiokyanátov obsahujúcich atóm síry viazaný v sulfidickej a sulfonickej forme.

Z rastlín sa izolovali tieto izotiokyanáty: 3-metyltio-*n*-propyl- [1], 3-metylsulfonyl-*n*-propyl- (cheirolín) [2], 4-metyltio-*n*-butyl- [3, 4], 4-metylsulfonyl-*n*-butyl- (eryzolín) [5], 5-metyltio-*n*-amyl- [6] a 6-metyltio-*n*-hexyl- [7]. Uvedená skupina zlúčenín sa javila zaujímavou i po stránke biologických účinkov [8, 9]. S týmto súvisí aj pozornosť, ktorá sa venovala príprave izotiokyanátov typu dialkylsulfidov a dialkylsulfónov [10, 11].

S ohľadom na špecifický význam skupiny —NCS viazanej na aromatické jadro, najmä z hľadiska biologických účinkov [12, 13] zamerali sme sa v tejto práci na syntézu izotiokyanátoderivátov alkylfenylsulfidov a alkylfenylsulfónov. Z uvedených izotiokyanátov boli už niektoré syntetizované, a to 4-metyltiofenyl- [14, 15] a 4-etyltiofenyl- [14] ditiokarbamátovou metódou,

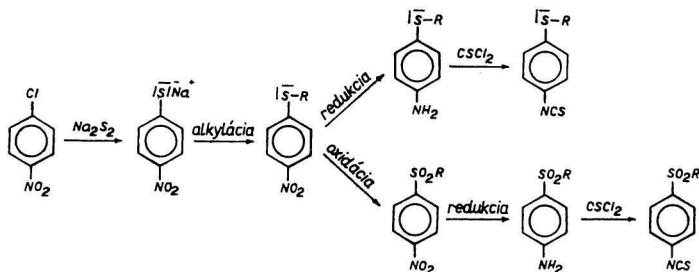


Schéma 1.

4-metyltiofenyl- [16], 4-metylsulfofenyl- [17—19], 4-etylsulfofenyl-, 4-*n*-propylsulfofenyl-, 4-izopropylsulfofenyl-, 4-*n*-butylsulfofenyl-, 4-*sek.*butylsulfofenyl-, 4-*terc.*butylsulfofenyl-, 4-*n*-amylsulfofenyl-, 4-*n*-hexylsulfofenyl-, 4-*n*-heptylsulfofenyl-, 4-*n*-oktylsulfofenyl- a 4-cetylsulfofenyl- [17, 20], všetky z príslušných aminov tiofosgénovou metódou.

Jednotlivé stupne syntézy uvedených izotiokyanátov (schéma 1) uskutočnili rozliční autori nasledujúcim spôsobom.

Sodná soľ *p*-nitrotiofenolu sa pripravila reakciou *p*-nitrochlórbenzénu s Na_2S_2 [21]. Alkylácia sa uskutočnila v alkoholickom prostredí alkyljodidmi alebo bromidmi [21], ako aj dimetylsulfátom [22, 23] a dietylsulfátom [24].

Redukcie príslušných (*p*-nitrofenyl)alkylsulfidov sa uskutočnili železom a ľadovou kyselinou octovou [21], cínom v prostredí kyseliny solnej [24], katalyticky za použitia Raneyovho niklu [25]. V niektorých prípadoch sa postupovalo tak, že sa acetylovaný *p*-aminotiofenol alkyloval v alkoholickom prostredí alkylbromidmi [26] alebo dietylsulfátom [27, 28]. R. Adams a A. Ferreti [29] pripravovali (*p*-aminofenyl)etylsulfid z *p*-brómanilínu a etylmerkaptidu medi.

Pri príprave (*p*-aminofenyl)alkylsulfónov sa ako východiskové látky použili:

a) príslušný *p*-nitrofenylsulfid, ktorý sa oxidoval kyslíčnikom chrómovým v koncentrovanej kyseline sírovej [21] alebo 30 %-ným H_2O_2 v zmesi ľadová kyselina octová—acetanhydrid [30] na *p*-nitrofenylsulfón a ten sa redukoval alebo železom a ľadovou kyselinou octovou [21], alebo železom a kyselinou soľnou [30];

b) príslušný (*p*-acetaminofenyl)alkylsulfid, ktorý sa oxidoval a hydrolyzoval [31];

c) kyselina *p*-acetaminobenzénsulfínová, ktorá sa alkylovala dimetylsulfátom [32, 33], dietylsulfátom [34] alebo alkylhalógenidmi [30, 33—37] a hydrolyzovala sa kyselinou soľnou.

Za účelom skúmania vplyvu dĺžky alkylového reťazca na podmienky syntézy, fyzikálnochemické vlastnosti a biologickú účinnosť derivátov bolo potrebné pripraviť kompletnejšie série týchto zlúčenín.

O biologických účinkoch sledovaných derivátov budeme referovať na inom mieste.

Experimentálna časť

Ako bezprostredné východiskové produkty na syntézu izotiokyanátov sa použili príslušné (*p*-aminofenyl)alkylsulfidy a (*p*-aminofenyl)alkylsulfóny.

Syntéza (*p*-aminofenyl)alkylsulfidov pozostáva z prípravy sodnej soli *p*-nitrotiofenolu, z alkylácie a redukcie (schéma 1).

Sodnú soľ *p*-nitrotiofenolu sme pripravili podľa W. R. Waldrona a E. E. Reida [21], potrebný disulfid podľa J. Supniewskeho [38]. Alkylácie sme uskutočnili v alko-

holickom prostredí alkyljodidmi alebo bromidmi, redukcie takto pripravených (*p*-nitrofenyl)alkylsulfidov železom a ľadovou kyselinou octovou [21].

Pri príprave (*p*-aminofenyl)alkylsulfónov sme postupovali podľa [21], lebo potrebný nitrosulfid sme pripravili už v sérii sulfidických derivátov.

Na prípravu izotiokyanátov z príslušných amínov sme použili tiofosgénovú metódu [17], keďže poskytuje najlepšie výťažky zo všetkých známych postupov na prípravu aromatických izotiokyanátov.

Všeobecný návod na prípravu sodnej soli *p*-nitrotiofenolu

V 4 litrovej kadičke sa suspenduje 1 mól *p*-nitrochlórbenzénu v 150 ml etylalkoholu a pomaly za mechanického miešania sa pridáva 1 mól Na₂S₂ [38] v 600 ml vody. Reakcia je exotermická; kým zmes vri, pridá sa všetok disulfid. Po skončení pridávania sa celá zmes mieša ešte 5 minút, načo sa vleje do 2 litrov studenej vody. Vzniknutý červený roztok obsahuje sodnú soľ *p*-nitrotiofenolu, disulfid a nezreagovaný *p*-nitrochlórbenzén. Rostok sa prefiltruje, okyslí kyselinou solnou, čím sa vyzráža voľný merkaptán, ktorý sa naraz odsaje a rozpustí v horúcom 5 % roztoku NaOH. Horúci alkalický roztok sa odfiltruje, ochladí sa a nasýti roztokom hydroxidu sodného, pričom sa vylúči sodná soľ *p*-nitrotiofenolu v červených doštičkách.

Všeobecný návod na prípravu (*p*-nitrofenyl)alkylsulfidov

0,1 mólu príslušného alkylhalogenidu v 75 ml 96 % etylalkoholu sa zmieša s 0,1005 mólu sodnej soli *p*-nitrotiofenolu a premieša sa s vodou na hustú pastu. Zmes sa prudko trepe 5 minút (od štvoruhlíkatých vyššie sa za miešania zahrieva až pol hodiny) a potom sa na vodnom kúpeli zahreje do varu. Reakcia je skončená, ak roztok ostáva červený v dôsledku slabého nadbytku sodnej soli *p*-nitrotiofenolu. Tuhé produkty sa vylúčia po ochladení na 0 °C, zatiaľ čo oleje oddestilovaním väčšej časti alkoholu, premytím zvyšku vodou a zriedenými alkalickými hydroxidmi a nakoniec vysušením oleja chloridom vápenatým. Tuhé deriváty sa prekryštalizujú z 50 až 80 %-nej kyseliny octovej.

Údaje charakterizujúce jednotlivé syntetizované (*p*-nitrofenyl)alkylsulfidy sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1
Syntetizované (*p*-nitrofenyl)alkylsulfidy

Alkyl	B. t. (°C)	Výťažok (%)	Analýza (%)			
			N		S	
			vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
<i>n</i> -hexyl-	25—26	72,2	5,85	6,15	13,40	13,38
<i>n</i> -heptyl-	27—29	82,9	5,53	5,70	12,65	12,37
<i>n</i> -decyl-	43—45	87,5	4,98	5,20	11,39	11,80

Všeobecný postup prípravy (*p*-aminofenyl)alkylsulfidov

Do 250 ml zábrusovej banky s guľatým dnom sa dá 0,03 mólu príslušného nitroderivátu, 15 g železného prášku, 0,1 g ľadovej kyseliny octovej a 100 ml vody. Zmes sa 10 hodín mieša na vriacom vodnom kúpeli a ku koncu zahrievania sa zalkalizuje sódou a prefiltruje sa. Filtrát sa pretrepe s benzénom a reakčné zvyšky na filtri sa extrahujú horúcim benzénom (100 ml). Extrakt sa spoja, benzén sa oddestiluje a ostávajúce oleje sa vákuove predestilujú. V prípade vyšších alkyllov sa filtrát odstaví na kryštalizáciu a potom sa prekryštalizuje z alkoholu alebo alkohol—éteru.

Údaje charakterizujúce jednotlivé syntetizované (*p*-aminofenyl)alkylsulfidy sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2
Syntetizované (*p*-aminofenyl)alkylsulfidy

Alkyl	B. t. (°C)	B. v. (°C/torr)	Výťažok (%)	Analýza (%)			
				N		S	
				vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
<i>n</i> -hexyl-	—	130/5	57,7	6,69	6,81	15,32	14,95
<i>n</i> -heptyl-	—	165/3	62,9	6,27	6,03	14,35	14,05
<i>n</i> -decyl-	42	210/3	90,1	5,28	5,03	12,08	12,15

Všeobecný postup prípravy (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidov

0,05 mólu príslušného amínu sa rozpustí v 100 ml chloroformu. Získaný chloroformový roztok sa za intenzívneho miešania a prikvapkávania v priebehu pol hodiny pridá do emulzie 0,05 mólu tiofosgénu v 100 ml vody. Počas reakcie sa do reakčnej zmesi na otuopenie kyslosti pridáva uhličitan vápenatý alebo uhličitan draselný. Po skončení pridávania amínu sa zmes mieša ešte pol hodiny. Chloroformová vrstva sa oddelí, vysuší chloridom vápenatým alebo síranom sodným a chloroform sa oddestiluje. Zvyšok sa vákuove destiluje alebo sa nechá na kryštalizáciu. Získané tuhé izotiokyanáty sa potom prekryštalizujú z vhodného rozpúšťadla.

Údaje charakterizujúce syntetizované (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidy sú uvedené v tab. 3.

Prípravu (*p*-nitrofenyl)alkylsulfónov a (*p*-aminofenyl)alkylsulfónov

Pri syntéze týchto zlúčenín sa aplikovala metóda W. R. Waldrona a E. E. Reida [21].

Pri príprave (*p*-nitrofenyl)alkylsulfónov (alkyl = *n*-amyl-, *n*-hexyl- a *n*-heptyl-) sa vymrazením nevylučuje sulfón, ale je potrebné ich extrahovať do benzénu, benzén oddestilovať a zvyšok vákuove predestilovať. Po ochladení sa vylúčia príslušné (*p*-nitrofenyl)alkylsulfóny.

Údaje charakterizujúce jednotlivé syntetizované (*p*-nitrofenyl)alkylsulfóny sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka 3
Syntetizované (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidy

Alkyl	Fyzikálne konštanty		Výťažok (%)	Vzhľad	Analýza (%)			
	B. t. (%)	B. v. (°C/torr)			N		S	
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
metyl-	56	—	52,5	biele kryštáliky				
etyl-	25	—	50,9	biele kryštáliky				
izopropyl-	—	120/2	42,4	zlatožltý olej	6,69	6,90	30,64	30,40
<i>n</i> -butyl-	—	145/3	36,4	zlatožltý olej	6,27	6,41	28,71	28,31
<i>n</i> -amyl-	—	150/2	38,5	zlatožltý olej	5,90	5,67	27,02	26,86
<i>n</i> -hexyl-	—	180/3	48,2	zlatožltý olej	5,57	5,31	25,51	25,73
<i>n</i> -heptyl-	—	130/3	51,5	zlatožltý olej	5,28	5,25	24,16	24,51
<i>n</i> -oktyl-	68—70	170/3 160/1	61,2	biele kryštáliky	5,01	5,14	22,95	23,00
<i>n</i> -decyl-	42	—	60,5	špinavobiele kryštáliky	4,56	4,85	20,86	21,10
cetyl-	58—60	—	38,3	špinavobiele kryštáliky	3,58	3,50	16,37	16,10

Tabuľka 4
Syntetizované (*p*-nitrofenyl)alkylsulfóny

Alkyl	B. t. (°C)	Výťažok (%)	Analýza (%)			
			N		S	
			vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
<i>n</i> -amyl-	60	76,3	5,44	5,19	12,46	12,23
<i>n</i> -hexyl-	40—43	74,3	5,16	5,08	11,82	11,91
<i>n</i> -heptyl-	30—33	59,6	4,91	4,76	11,24	11,00
<i>n</i> -decyl-	42—44	60,7	4,28	4,07	9,79	9,91
cetyl-	77—80	73,8	3,40	2,83	7,79	7,26

Všeobecný postup prípravy (p-izotiokyanátofenyl)alkylsulfónov

Pri príprave (p-izotiokyanátofenyl)alkylsulfónov sme postupovali tak, ako je uvedené vo všeobecnom postupe prípravy (p-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidov.

Údaje charakterizujúce syntetizované (p-izotiokyanátofenyl)alkylsulfóny uvádzame v tab. 5.

Spektrálne merania

Infračervené absorpčné spektrá syntetizovaných izotiokyanátov sa namerali na dvoj-
lúčovom spektrofotometri UR-10 Zeiss v kvetách z KBr o hrúbke 0,16 mm v oblasti
1800—2400 cm^{-1} . Merali sa 0,1 M a 0,05 M roztoky v chloroforme.

Tabuľka 5

Syntetizované (p-izotiokyanátofenyl)alkylsulfóny

Alkyl	Fyzikálne konštanty z literatúry b. t. (°C)	Fyzikálne konštanty zistené b. t. (°C)	Výta- žok (%)	Vzhľad	Analýza (%)			
					N		S	
					vypo- čítané	ziste- né	vypo- čítané	ziste- né
metyl-	128—130 [17] 136—137 [18]	130	22,0	biele ihličky				
otyl-	117—118 [20]	117	40,7	biele kryštáliky				
izopropyl-	107—108 [17]	107	47,9	biele platničky				
n-butyl-	70—74 [17]	68—70	48,2	biele kryštáliky				
n-amyl-	88—92 [17]	96—98	39,5	biele lesklé šupinky				
n-hexyl-	68—71 [17]	68—71	27,1	svetložlté kryštáliky				
n-heptyl-	80—83 [17]	56	50,5	svetložlté kryštáliky				
n-oktyl-	73 [17]	70	28,2	biele šupinky				
n-decyl-	—	58	23,5	biele kryštáliky	4,13	4,20	18,89	18,60
cetyl-	82—88 [17]	88	21,2	biele kryštáliky				

Výsledky a diskusia

Postup pri syntéze izotiokyanátov je uvedený na schéme 1. Prvý stupeň syntézy, príprava sodnej soli *p*-nitrotiofenolu, prebieha v dobrých výťažkoch (50–70 %). Vyššie výťažky závisia od prípravy disulfidu Na_2S_2 , ktorý nesmie obsahovať nerozpustenú síru, lebo táto v ďalšom spôsobuje obťažnú izoláciu jednotlivých derivátov. Alkylácia nižšími alkylhalogenidmi (po C_4) prebehne počas 5 minút. S narastajúcim reťazcom je potrebné dlhšie zahrievanie (na vodnom kúpeli pol až jednu hodinu).

Pri syntetizovaných (*p*-nitrofenyl)alkylsulfidoch sa zistilo, že ich body topenia sa s predlžovaním reťazca znižujú, a to od C_1 (70 °C) po C_3 (44 °C) klesajú, pri C_4 a C_5 sú kvapaliny (pričom C_4 je i tuhá látka [24]) a od C_6 (25–26 °C) znova body topenia stúpajú, čo môže súvisieť s priestorovými podmienkami, kde práve pri C_6 dochádza k priestorovému zblíženiu medzi koncovým uhlíkom a skupinou $-\text{NO}_2$.

Pripravené (*p*-aminofenyl)alkylsulfóny sú biele kryštalické látky (od C_5 vyššie sfarbené do žltá), rozpustnejšie než (*p*-aminofenyl)alkylsulfidy. Ich rozpustnosť klesá so zvyšovaním molekulovej váhy. Metylderivát stáťím na vzduchu tmavne.

Syntetizované (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfóny sú biele kryštalické látky kryštalizované z petroléteru, benzénu, benzín-éteru a alkoholu. Výťažky sa pohybujú v rozmedzí 20–50 %.

Priebeh absorpčného maxima $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ skupiny $-\text{NCS}$ syntetizovaných izotiokyanátov sa uvádza v tab. 6 a 7 a charakteristický priebeh absorpčného maxima skupiny $-\text{NCS}$ (1800–2400 cm^{-1}) na obr. 1 až 3.

V oblasti 2100 cm^{-1} sa na spektrách všetkých skúmaných látok nachádzajú veľmi intenzívne absorpčné pásy prislúchajúce $\tilde{\nu}_{\text{asym, NCS}}$. Multipletný charakter týchto pásov sa vysvetľuje Fermiho rezonanciou [39, 40]. Pri všetkých (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidoch a (*p*-izotiokyanátofenyl)metyl-, *n*-oktyl-, *n*-decylsulfónoch má absorpčné maximum najväčšiu intenzitu v oblasti blízkej 2100 cm^{-1} (obr. 1), pri ostatných derivátoch je ~ 2040 cm^{-1} (obr. 2) a pri (*p*-izotiokyanátofenyl)-*n*-heptylsulfóne nastáva spojenie uvedených maxím do širokého absorpčného pásu (obr. 3). Predlžovanie alkylového reťazca nemá vplyv na polohu maxima absorpčného pásu $\tilde{\nu}_{\text{asym, NCS}}$, čo je v súlade s malými rozdielmi v indukčných účinkoch *n*-alkylových skupín.

V oblasti 1350–1300 cm^{-1} sa nachádzajú asymetrické vibrácie skupín SO_2 ($\tilde{\nu}_{\text{asym, SO}_2}$) a v oblasti 1185–1140 cm^{-1} symetrické vibrácie skupín SO_2 ($\tilde{\nu}_{\text{sym, SO}_2}$) [41–43]. Pri (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfónoch sa $\tilde{\nu}_{\text{asym, SO}_2}$ nachádzajú v oblasti 1350–1320 cm^{-1} , zatiaľ čo $\tilde{\nu}_{\text{sym, SO}_2}$ v oblasti 1155 až 1140 cm^{-1} . Poloha týchto absorpčných pásov nezávisí od charakteru alkylového reťazca.

Tabuľka 6
 Frekvencie väzieb (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfidov [cm⁻¹]

Číslo	Alkyl	$\tilde{\nu}_{\text{arom. C-H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{alif. C-H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$	$\tilde{\nu}_{\text{arom. C=C}}$	$\delta_{\text{alif. C-H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sym. NCS}}$
1	metyl-	3075 vsl 3030 3021	—	2185 sl 2120	1600 sl 1495	1440 1350	935 s
2	etyl-	3070 vsl 3030	2985 2935 2880	2185 sl 2115	1595 sl 1498	1435 1385 vsl	938 s
3	izopropyl-	3075 vsl 3035 3025	2975 2935 2875	2185 sl 2115	1595 sl 1498	1430 sl 1390	938 s
4	<i>n</i> -butyl-	3075 vsl 3035 3028 3020	2985 sl 2935 2880	2185 sl 2118	1595 vsl 1498	1435 1390 vsl	938 s
5	<i>n</i> -amyl-	3075 vsl 3030 3020	2965 2935 sl 2878	2185 sl 2120	1595 vsl 1498	1435 1410 vsl 1392 sl 1375	938 s
6	<i>n</i> -hexyl-	3070 vsl 3035 3020	2965 2938 2878 vsl 2862	2185 sl 2115	1595 vsl 1498	1435 1410 vsl 1385 sl	938 s
7	<i>n</i> -heptyl-	3075 vsl 3028	2965 2935 2878 vsl 2860	2185 sl 2118	1595 sl 1498	1430 1385 vsl	938 s
8	<i>n</i> -oktyl-	3075 vsl 3035	2962 2935 2878 vsl 2860	2185 sl 2115	1595 vsl 1498	1435 1385 vsl	938 s
9	<i>n</i> -decyl-	3075 vsl 3030 3020	2960 2935 2878 vsl 2860	2185 sl 2118	1595 vsl 1498	1435 1410 vsl 1385 sl	938 s
10	cetyl-	3075 vsl 3032 3021	2960 vsl 2935 2875 vsl 2860	2185 sl 2115 2100 vsl	1590 1525 1498 vsl	1470 1448 vsl 1410 1388 vsl	935 s

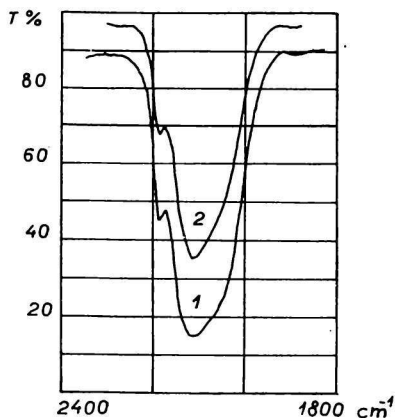
s — silný, sl — slabý, vsl — veľmi slabý.

Tabuľka 7

Frekvencie väzieb (*p*-izotiokyanátofenyl)alkylsulfónov [cm⁻¹]

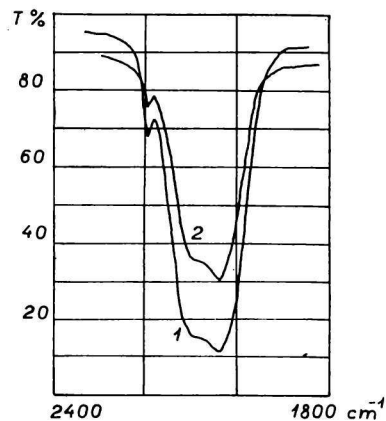
Číslo	Alkyl	$\bar{\nu}$ arom. C-H	$\bar{\nu}$ alif. C-H	$\bar{\nu}$ asym. NCS	$\bar{\nu}$ arom. C=C	δ alif. C-H	$\bar{\nu}$ asym. SO ₂	$\bar{\nu}$ sym. SO ₂	$\bar{\nu}$ sym. NCS
11	metyl-	3075 vsl 3038 3025 sl	—	2185 sl 2120	1590 sl 1530 str 1495	1440 1370 sl	1328 vs	1150 vsl	938 s
12	etyl-	3070 vsl 3038 3025 vsl	—	2195 sl 2040	1600 s 1530 str 1495	1465 sl 1370 vsl	1328 vs	1155 vs	938 s
13	izopropyl-	3075 vsl 3030	—	2195 sl 2035	1600 s 1525 sl 1495 sl	1465 sl 1370 vsl	1320 s	1150 vs	938 s
14	<i>n</i> -butyl-	3075 vsl 3035 3020 vsl	2970 2940 sl 2880	2195 sl 2040	1600 s 1530 sl 1495	1470 vsl 1430 vsl	1330 s	1152 vs	938 s
15	<i>n</i> -amyl-	3075 vsl 3032 str 3020 sl	2970 2940 sl 2880	2195 sl 2035	1600 s 1525 sl 1496	1475 sl 1425 vsl 1378 sl	1328 s	1155 vs	938 s
16	<i>n</i> -hexyl-	3075 vsl 3032 3025 vsl	2965 str 2935 str 2880 sl 2865 sl	2195 sl 2035	1600 s 1530 sl 1495	1475 vsl 1425 vsl	1328 s	1152 vs	940 s
17	<i>n</i> -heptyl-	3075 vsl 3033 3020	2965 str 2935 2880 vsl 2860	2192 sl 2110—2030 plateau	1600 s 1545 vs 1525 vsl	1475 vsl 1430 vsl	1350 str	1155 s	938 s
18	<i>n</i> -oktyl-	3075 vsl 3030 3020	2965 sl 2935 2875 vsl 2860	2185 sl 2115	1595 sl 1525 sl 1495 s	1475 vsl 1430 sl 1370 str	—	1152 sl	936 s
19	<i>n</i> -decyl-	3075 vsl 3030	2960 sl 2935 2875 vsl 2860	2185 sl 2115	1594 sl 1525 sl 1495 s	1475 sl 1430 sl 1370 str	—	1140 vsl	938 s
20	oetyl-	3075 vsl 3025 vs	2960 vsl 2932 2875 vsl 2860	2195 sl 2110 vsl 2060 vsl 2030 vsl	1598 s 1530 str 1500 sl	1475 sl 1370 str	1328 str	1155 s	936 s

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



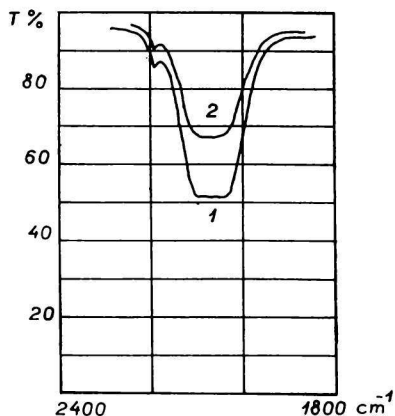
Obr. 1. Infračervené absorpčné pásy $\bar{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ (*p*-izotiokyanátofenyl)etyl-sulfidu v oblasti 1800—2400 cm^{-1} .

1. 0,1 M roztok; 2. 0,05 M roztok v chloroforme.



Obr. 2. Infračervené absorpčné pásy $\bar{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ (*p*-izotiokyanátofenyl)etyl-sulfónu v oblasti 1800—2400 cm^{-1} .

1. 0,1 M roztok; 2. 0,05 M roztok v chloroforme.



Obr. 3. Infračervené absorpčné pásy $\bar{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ (*p*-izotiokyanátofenyl)-*n*-heptyl-sulfónu v oblasti 1800—2400 cm^{-1} .

1. 0,1 M roztok; 2. 0,05 M roztok v chloroforme.

Silné absorpčné pásy v oblasti 940 cm^{-1} možno prisúdiť symetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS [40].

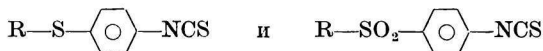
Ďakujeme doc. Ing. O. Liškovi, CSc., z Katedry analytickej chémie za vykonanie analýz a prom. chem. E. Solčániovej z pracoviska infračervenej spektroskopie Chemickotechnologickej fakulty SVŠT v Bratislave za nameranie infračervených spektier.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (XVIII)
 СИНТЕЗ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ (*n*-ИЗОТИОЦИАНАТОФЕНИЛ)-
 АЛКИЛСУЛЬФИДОВ И (*n*-ИЗОТИОЦИАНАТОФЕНИЛ)-
 АЛКИЛСУЛЬФОНОВ

М. Угер, К. Антош, П. Кристиан, Л. Дробница

Кафедра органической химии и Кафедра микробиологии и биохимии
 Словацкого политехнического института, Братислава

В рамках первого этапа изучения серных производных изотиоцианатов был синтезирован ряд соединений общей формулы:



где R является метил-, этил-, изопропил-, *n*-бутил-, *n*-амил-, *n*-гексил-, *n*-гептил-, *n*-октил-, *n*-децил- и цетил-.

Все синтезированные изотиоцианаты получились тиофосгеновым методом из соответствующих аминов. Часть изученных соединений уже была описана в литературе. Кроме 9-ти новых синтезированных изотиоцианатов было получено 11 новых межпродуктов (нитро- и аминопроизводных).

Были изучены инфракрасные спектры синтезированных изотиоцианатов и определено, что ход полос поглощения $\tilde{\nu}_{\text{асим. NCS}}$ отличается своим характером, причем в одной группе максимум поглощения находится в области 2100 см^{-1} , в другой, в области 2040 см^{-1} . Переходом между этими типами является *n*-гептилсульфон, у которого оба максимума выражены одинаково, что проявляется особым видом полосы поглощения.

Все изотиоцианаты проявлялись максимумом поглощения $\tilde{\nu}_{\text{сим. NCS}}$ в области $\sim 940 \text{ см}^{-1}$.

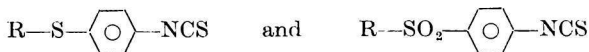
Preložil M. Fedoroňko

ISOTIOCYANATES (XVIII)
 THE SYNTHESIS AND INFRA-RED SPECTRA OF
 (*p*-ISOTIOCYANATEPHENYL)ALKYL SULFIDES AND
 (*p*-ISOTIOCYANATEPHENYL)ALKYL SULFONES

M. Uher, K. Antoš, P. Kristián, L. Drobniča

Department of Organic Chemistry and Department of Microbiology and Biochemistry,
 Slovak Technical University, Bratislava

Within the framework of the first stage of the study of the isothiocyanates sulfur derivatives a group of compounds possessing the general formula:



where R represents methyl, ethyl, isopropyl, *n*-butyl, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl, *n*-decyl and *n*-cetyl group, respectively, was prepared.

All isothiocyanates mentioned were synthesised using the thiophosgene method starting from the corresponding amines. A part of the reported compounds has been already described in the literature. Besides nine newly synthesised isothiocyanates, eleven new intermediates (nitro and amino compounds) were prepared.

Studying the infra-red spectra of the synthesised isothiocyanates a difference in the absorption bands due to $\bar{\nu}_{\text{sym. NCS}}$ was found. One group of the substances exhibits a maximum in the region of 2100 cm^{-1} , while the other one at 2040 cm^{-1} . In between of these types of absorption bands are peaks of *n*-heptylsulfone, whose both maxima are equally developed, giving a special shape to the absorption band.

All studied isothiocyanates exhibit an absorption maximum $\bar{\nu}_{\text{sym. NCS}}$ at the frequency $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$.

Preložil I. Kompíš

LITERATÚRA

1. Kjaer A., Gmelin R., Larsen I., *Acta Chem. Scand.* **9**, 1143 (1955).
2. Schneider W., *Ann.* **375**, 207 (1910).
3. Kjaer A., Gmelin R., *Acta Chem. Scand.* **9**, 542 (1955).
4. Delaveau P., Paris R., *Ann. pharm. franc.* **16**, 81 (1958).
5. Schneider W., Kaufmann H., *Ann.* **392**, 1 (1912).
6. Kjaer A., Larsen I., Gmelin R., *Acta Chem. Scand.* **9**, 1311 (1955).
7. Daxenbichler M. E., Van Etten C. H., Wolff I. A., *J. Org. Chem.* **26**, 4168 (1961).
8. Ivanovics J., Horvath M., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **66**, 625 (1947).
9. Drobnica L., Zemanová M., Nemeč P., Antoř K., Kristián P., Štullerová A., Knopová V., Nemeč P., Jr., *J. Antibiotics (Ser. A)* (v tlači).
10. Kjaer A., *Naturally Derived Isothiocyanates (Mustard Oils) and Their Parent Glucosides*, 122. Springer-Verlag, Wien 1960.
11. Hasselstrom T., Clapp R. C., Mann L. T., Jr., Long L., Jr., *J. Org. Chem.* **26**, 3026 (1961); U. S. pat. 3 160 649 (Dec. 8, 1964).
12. Nemeč P., Drobnica L., Antoř K., Kristián P., Hulka A., *Biologické práce SAV IV/9*, 1958.
13. Nemeč P., Drobnica L., Antoř K., Kristián P., Hulka A., *Biologické práce SAV VIII/2*, 1962.
14. Isami Utsumi, Tadao Ida, Tasaburo Kiguchi, Masao Tsurunoka, *J. Pharm. Soc. Japan* **74**, 241 (1954).
15. Japan pat. 2431 (May 4, 1954).
16. Mangini A., Modena G., *Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna* **16**, 18 (1958).
17. U. S. pat. 2 938 042 (May 24, 1960).
18. Doub L., Richardson L. M., Herbst D. R., Black M. L., Stevenson O. L., Bambas L. L., Youmans G. P., Youmans A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2205 (1958).
19. Rak. pat. 204 328 (July 10, 1954).
20. Brit. pat. 796 754 (June 18, 1958).
21. Waldron W. R., Reid E. E., *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2399 (1933).
22. Mayer F., *Ber.* **42**, 3050 (1909).
23. Baliah V., Uma M., *Tetrahedron* **19**, 455 (1963).
24. Tozaburo Kurihara, Hiroši Niwa, Fumihiko Tanaka, *J. Pharm. Soc. Japan* **72**, 1541 (1952).
25. Baruffini A., Gialdi F., *Farmaco (Pavia) Ed. Sci.* **43**, 911 (1958).

26. Oeriu S., Dimitriu M. A., *Studii Cercetari Chim.* **9**, 197 (1961).
27. Tozaburo Kurihara, Hiroši Niwa, Katsuo Ro, Katsuichi Chiba, *J. Pharm. Soc. Japan* **73**, 725 (1953).
28. Lantz R., Mingasson G., Delarue H., *Bull. Soc. chim. France* **1957**, 1201.
29. Adams R., Ferreti A., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1927 (1959).
30. Buděšínský Z., Šolín J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **14**, 267 (1949).
31. Jegupolskij L. M., Marenets M. S., *Ž. obšč. chim.* **27**, 1395 (1957).
32. Larsson E., *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg* **94**, 3 (1950).
33. Goldberg A. A., Besly D. M., *J. Chem. Soc.* **1945**, 566.
34. Larsson E., Linderot T., *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg* **94**, 9 (1950).
35. Smirnova N. N., *Ž. obšč. chim.* **17**, 283 (1947).
36. Jain B. C., Iyer B. H., Guha P. C., *J. Indian Chem. Soc.* **24**, 223 (1947).
37. Baker B. R., Querry M. V., *J. Org. Chem.* **15**, 413 (1950).
38. Supniewski J., *Preparatyka nieorganiczna*, 412. Warszawa 1958.
39. Badger R. M., *J. Chem. Phys.* **5**, 178 (1937).
40. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 279 (1960).
41. Green F. T., Margrave J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5555 (1959).
42. Corbridge D. E. C., Lowe E. J., *J. Chem. Soc.* **1954**, 493.
43. Stammreich H., Bassi D., Sala O., *Spectrochim. Acta* **12**, 403 (1958).

Do redakcie došlo 15. 6. 1966

Adresa autorov:

Ing. Michal Uher, doc. Ing. Kamil Antoš, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

Doc. Ing. Pavol Kristián, CSc., Katedra organickej chémie Univerzity P. J. Šafárika, Košice, námestie Februárového víťazstva 9.

Doc. Ing. Ludovít Drobnica, CSc., Katedra mikrobiológie a biochémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.