

## СИНТЕЗ НОВОГО ТИОКАРБАМАТА В РЕАКЦИИ БЕНЗИЛТИОЦИАНАТА С КАМФЕНОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ

© А.В.Архипова, К.В.Малкова, Т.Н.Соколова, В.Р.Карташов

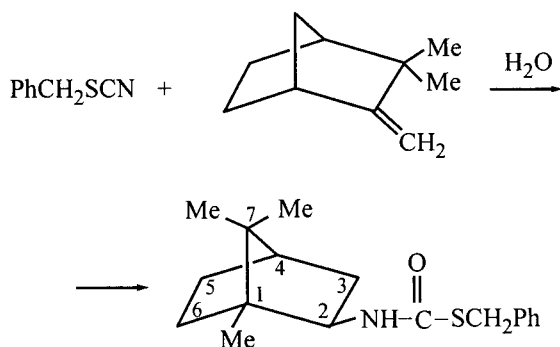
Нижегородский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 30 мая 2006 г.

*Рассмотрено взаимодействие бензилтиоцианата с камфеном в присутствии гетерополикислот – 12-фосфорновольфрамовой и 12-кремневольфрамовой при 65°C. Синтезировано соединение N-(1,7,7-триметилнорборнил)-бензотиокарбамат с выходом 66%.*

Ранее [1] сообщалось о реакции ряда тиоцианатов с природным терпеном – камфеном в присутствии концентрированной серной кислоты, приводящей к образованию соответствующих N-замещенных тиокарбаматов. Нами изучена возможность использования в качестве катализаторов данной реакции гетерополикислот (ГПК). Для катализа принципиальное значение имеет высокая бренстедовская кислотность ГПК, значительно превосходящая в этом отношении обычные минеральные кислоты и традиционные кислотные катализаторы [2].

Взаимодействием бензилтиоцианата с камфеном в присутствии наиболее типичных вольфрамовых гетерополикислот  $H_3PW_{12}O_{40}$  и  $H_4SiW_{12}O_{40}$  синтезировано новое производное камфена – N-(1,7,7-триметилнорборнил)бензотиокарбамат:



Следует отметить, что если в данной реакции катализатором является серная кислота, бензилтиоцианат с камфеном не реагирует [1].

Реакцию проводили в уксусной кислоте. Выбор растворителя определяли с учетом литературных данных, в которых описаны аналогичные синтезы N-замещенных тиокарбаматов [1]. Гетерополикислоты структуры Кеггина в уксусной кислоте являются сравнительно слабыми электролитами, диссоциирующими только по первой ступени [3], но по кислотности они превосходят на 2–5 единиц рК серную кислоту – традиционный кислотный катализатор [4].

Начальное мольное соотношение камфен:тиоцианат составляло 1:1.48. Реакцию проводили с добавками воды, так как без участия воды ГПК выпадает в осадок. Также следует отметить, что небольшое количество воды обуславливает возможность оптимального выбора условий реакции, так как позволяет проводить реакцию при достаточно низкой температуре.

Известно [5], что в реакциях, катализируемых кислотами, камфен способен изомеризоваться, в результате чего обычно образуется несколько соединений. Сравнение спектров ЯМР  $^{13}C$  очищенного продукта со спектрами различных производных камфена [5] позволило идентифицировать полученное соединение.

Анализ маточного раствора показал, что в системе кроме N-(1,7,7-триметилнорборнил)бензотиокарбамата в небольших количествах образуются изоборнилацетат и изоборнеол, которые были идентифицированы методом ГЖХ с использованием эталонных соединений.

Отработаны оптимальные концентрационные пределы применяемых кислот, температурные режимы, массовые соотношения реагентов. Установлено, что при повышении температуры выше 65°C реакционная масса, судя по цвету и кубовому остатку, осмоляется, что значительно снижает выход целевого продукта.

Активным катализатором в изученной реакции является также гетерополикислота  $H_4SiW_{12}O_{40}$ . Но в целом ее каталитические свойства не превышают эффективность  $H_3PW_{12}O_{40}$ , что соответствует близости силы этих кислот, так как кислотность вольфрамовых кислот слабо зависит от природы центрального атома [2].

### Экспериментальная часть

Синтез проводили в стеклянном термостатированном реакторе с обратным холодильником при различной температуре в течение 2–8 ч. После заверше-

ния реакции полученную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром в объеме, равном половине объема водной фазы. Органическую фракцию промывали 10%-ным раствором NaOH, затем водой до нейтральной реакции водной вытяжки. Далее пробу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в течение 24 ч. Органический слой анализировали методом ГЖХ. Для получения чистых образцов продукта растворитель удаляли при пониженном давлении. Кристаллический остаток перекристаллизовывали из н-гексана до постоянной температуры плавления кристаллов.

Выход продукта реакции рассчитан на исходное количество камфена.

В работе использовали коммерческие препараты ГПК 12-го ряда  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  марки «чистый» без дополнительной очистки. Исходный оптически активный камфен  $\{[\alpha]_{580}^{22} + 12.5^\circ$  (с 11.6,  $\text{CHCl}_3$ ), который по данным ГЖХ содержит 10% трициклена, доводили до чистоты не менее 99% перекристаллизацией из EtOH, т.пл.  $50^\circ\text{C}$  (по литературным данным [6]  $50^\circ\text{C}$ ). Уксусная кислота получена перегонкой кислоты марки ос.ч. на ректификационной колонке длиной 0.3 м. Коммерческий бензилтиоцианат марки х.ч. чистотой 97% использовали без предварительной очистки. Технический изоборнеол доводили до чистоты 96% (по данным анализа ГЖХ) методом дробной перекристаллизации из этилового спирта. Диэтиловый эфир, этиловый спирт и н-гексан марки х.ч. очищали по известной методике [7]. Изоборнилацетат синтезировали по методике, описанной в работе [8].

Контроль чистоты исходных веществ и анализ продуктов реакции осуществляли методом ГЖХ на хроматографе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором, колонка  $30\,000 \times 10$  мм со стационарной фазой ПФМС-4 (15%) на Хроматоне N-AW-DMSC (0.20–0.25), температура колонки  $180\text{--}190^\circ\text{C}$ , давление газа-носителя (азота) 2.5 атм. В качестве внутреннего стандарта использовали N-(1,7,7-триметилнорборнил)пропионамид.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (32 МГц) записывали на спектрометре AC-200 фирмы «Bruker». В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал растворителя –  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  7.24,  $\delta_{\text{C}}$  76.90 м.д.

Элементный состав полученного соединения определен из масс-спектра высокого разрешения, полученного на приборе Finnigan MATINCOS 50. Образец готовили в виде таблеток с KBr либо в виде суспензии с вазелиновым маслом.

К 1.34 г (0.46 ммоль) гетерополициклоты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , предварительно смоченной водой 0.2 мл (11.11 ммоль), прибавляли раствор 0.2 г бензилтиоцианата (1.34 ммоль) и 0.12 г (0.88 ммоль) камфена в 3 мл уксусной кислоты. Выдерживали в течение 4 ч при температуре  $65^\circ\text{C}$ .

Получено 0.18 г (66%) белых кристаллов N-(1,7,7-триметилнорборнил)бензилтиокарбамата, т.пл.  $87^\circ\text{C}$ .

Найдено (%): С 71.9, Н 8.5, N 4.3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NOS}$ . Вычислено (%): С 71.3, Н 8.3, N 4.6.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 303  $[\text{M}]^+$  (20), 212 (11), 180 (14), 137 (16), 124 (98), 109 (10), 91 (100), 81 (36), 55 (8), 41(12). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 49.3 C(1); 57.3 C(2); 36.2 C(3); 44.5 C(4); 26.1 C(5); 35.4 C(6); 46.2 C(7); 19.8, 20.3 [ $2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{C}(7)$ ]; 11.5 [ $\text{CH}_3\text{C}(1)$ ]; 127.2, 127.5, 130.0 ( $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_p$ ,  $\text{C}_m$ ); 136.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ); 28.8 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{COSCH}_2\text{Ph}$ ); 166.8 ( $\text{CO}$ ,  $\text{COSCH}_2\text{Ph}$ ).

### Выводы

1. Взаимодействием бензилтиоцианата с камфеном в присутствии гетерополициклот синтезирован N-(1,7,7-триметилнорборнил)бензилтиокарбамат с выходом 66%, тогда как при применении в качестве катализатора серной кислоты данное соединение совсем не образуется.
2. Установлено, что побочными продуктами реакции являются изоборнеол и изоборнилацетат.
3. Приведенные данные показали, что гетерополициклоты являются более сильными катализаторами данной реакции, чем серная кислота.

### Список литературы

- [1] Riemschneider R. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 844–847.
- [2] Кожевников И.В. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1417–1443.
- [3] Тимофеева М.Н., Матросова М.М., Максимов Г.М., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 863–867.
- [4] Куликов С.М., Кожевников И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 498–504.
- [5] Фоменко В.В., Корчагина Д.В., Яровая О.И. и др. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. № 7. С. 1031–1041.
- [6] Справочник химика. Т. 2 / Под ред. Б.П.Никольского. М.: Химия, 1963. 1162 с.
- [7] Беккер Г. Органикум. Т. 2. М.: Мир, 1979. 442 с.
- [8] Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. 994 с.