|  |
| --- |
| Содержание  1.Введение  2.Литературный обзор  2.1. Синтез алкилроданидов  2.2. Синтез ароматических роданидов  2.3. Синтез роданоспиртов и роданоэфиров  2.4. Свойства тиоцианатов  3.Экспериментальная часть  3.1. Реагенты  3.2. Лабораторная посуда и оборудование  3.3. Методика синтеза  4.Обсуждение результатов  5.Выводы  6.Библиография |

# *Введение*

Многие органические тиоцианаты (роданиды) были синтезированы ещё в девятнадцатом веке, но практическое применение эта группа соединений нашла лишь сравнительно недавно. В настоящее время органические тиоцианаты изучены в самых различных направлениях и находят широкое применение в сельском хозяйстве, здравоохранении и промышленности как самостоятельно, так и в качестве полупродуктов для получения некоторых других соединений.

Широкому изучению и использованию органических тиоцианатов в народном хозяйстве способствовало наличие дешёвых и доступных солей роданистоводородной кислоты, получающихся в качестве побочных продуктов при очистке коксовых газов.

На образовании органических тиоцианатов основан метод анализа жиров, минеральных и эфирных масел и некоторых других соединений. Тиоцианаты применяются при изготовлении фотографических эмульсий, в качестве ускорителей вулканизации каучука, для стабилизации смазочных масел, очистки смол, уменьшения коррозии металлов, в качестве растворителей для полимеров акрилонитрила, как промежуточные продукты при синтезе красителей, в качестве антисептиков и бактерицидов и лечебных средств.

Наиболее широко изучены инсектицидные свойства органических тиоцианатов, и многие соединения такого типа нашли практическое применение. Среди изученных веществ, обладающих достаточно высокой инсектицидной активностью, имеются представители жирного, ароматического и алициклического рядов. Начиная от простейших алкилтиоцианатов и кончая сложными продуктами, в молекуле которых, кроме раданогруппы, содержатся различные другие функциональные группы. Метил-, этил-, и пропилтиоцианаты предложено применять в качестве фумигантов для обеззараживания различных материалов от вредных насекомых, а децил- и додецилтиоцианаты – в качестве инсектицидов контактного действия. Более высокомолекулярные соединения мало активны. Из ароматических соединений следует указать на высокую инсектицдную активность таких соединений, как 4-родананилин, 2-нафтилизотиоцианат, хлорбензолтиоцианат и др.

Некоторые органические тиоцианаты являются фунгицидами и находят применение в борьбе с болезнями растений.

Органические тиоцианаты довольно токсичны по отношению к теплокровным животным, а некоторые обладают канцерогенным действием, и при работе с ними следует применять соответствующие меры предосторожности.

***2. Литературный обзор***

## 2.1. Синтез алкилроданидов

Взаимодейсвием иодалкилов с солями роданистоводородной кислоты синтезированы как первые представители ряда алкилроданидов, так и более сложные соединения. Из иодистых алкилов и солей роданистоводородной кислоты синтезированы метил-, этил-, изопропил-, изоамил-, гексил-, октил-, цетил- и октадецилрданиды.

Наиболее часто для синтеза алкилроданидов используют реакцию солей роданистоводородной кислоты с алкилбромидами:

KSCN + RBr → RSCN + KBr

При этом обычно к кипящему раствору роданистого калия, натрия или аммония в метиловом, этиловом или изопропиловым спирте постепенно прибавляют галоидалкил. После прибавления всего количества галоидалкила реакциооннную смесь некоторое время кипятят и выделяют роданид. Реакцию можно вести и в водных спиртах, и в воде, но в последнем случае к реакционной смеси рекомендуют добавлять поверхностно-активные вещества.

К настоящему времени описано получение из алкилбромидов самых разнообразных алкилроданидов. Таким путём получены этил-, пропил- и изопропилроданиды, изомерные бутилроданиды, амил-, гексил-. И более высокомолекулярные алкилроданиды.

Следует отметить, что при реакции третичных алкилбромидов с солями роданистоводородгой кислоты образуются не только алкилроданиды, но и другие соединения, на что указывает образоваие полиродана.

Практически наибольший интерс представляет получение алкилроданидов из алкилхлоридов, так как алкилхлориды технически более доступны и дешевы. Однако реакция алкилхлоридов с солями роданистоводородной кислоты протекает значительно труднее, и во многих случаях процесс приходится вести при более высоких температурах и под давлением. Необходимость же проведения реакции роданирования при высоких температурах может вызваь ряд нежелательных побочных процессов, в первую очередь изомеризацию роданидов в изотиоцианаты и образование дисульфидов.

Алкилроданиды с хорошим выходом получаются при взаимодействии солей роданистоводородной кислоты с диалкилсульфатами. Эта реакция имеет более ограниченное применение, чем реакция обмена на родангруппу галоидов, но получение низших алкилроданидов из диалкилсульфатов имеет несомненные преимущества. Диметилсульфат пи рекции с роданистым калием в воде образует метилроданид с выходом 81%. Этилроданид в тех же условиях получается из диэтилсульфата с выходом 87% от теоретического. При низкой температуре в реакцию вступает только одна алкильная группа диалкилсульфата:

R2SO4 + KSCN → RSCN + RKSO4

## 2.2. Синтез ароматических роданидов

Галоидопроизводные ароматических углеводородов, содержащие галоид в боковой цепи, реагируют с солями роданистоводородной кислоты с такой же легкостью, как и галоидопроизводные жирного ряда. В некоторых случаях реакция ароматических галоидпроизводных с солями роданистоводородной кислоты протекает даже с большей лёгкостью, чем в жирном и алициклическим рядах.

Реакцию ароматических галоидных соединений с роданидами щелочных металлов или аммония чаще всего проводят в ацетоновом или спиртовом растворах. Температура реакции зависит от подвижности галоида в исходном соединении. В некоторых случаях процесс едут при 00. а в других при кипячении реакционного раствора. Особенно подробно реакция солей роданистоводородной кислоты с хлористым бензилом.

При реакции бромбензола с роданистой медью при 1800 в присутствии пиридина в качестве главных продуктов реакции с выходом в 39% выделены бензонитрил и дифенилдисульфид. Аналогично протекает реакция с бромтолуолами, *о*-хлорбензойной кислотой и *о*-бромбензойной кислотой. Образование перечисленных продуктов может быть объяснено наличием следующих реакций:

ArBr + KSCN → ArSCN + KBr

ArSCN + 2H2O → ArSH + CO2 + NH2

ArSH + ArBr → (Ar)2S + HBr

Ароматические галоиднитросоединения, содержащие галоид и нитрогруппу в боковой цепи, довольно легко обменивает галоид на родан. Этой реакцией получены 1-фенил-1-родан-2-нитро-2-бромэтан, 1-фенил-1-родан-2-бром-2-нитробутан и некоторые другие соединеия такого типа, которые предложены для применения в качестве средств борьбы с растительноядными клещами.



**2.3. Синтез роданоспиртов и роданоэфиров**

К настоящему времени в литературе не описано спиртов, содержащих родан- и гидроксильную группы при одном и том же углеродном атоме, хотя эфиры такого типа спиртов известны и легко получаются при кипячении эфиров соответствующих спиртов с роданистым калием в абсолютном спирте. В частности, этим способом получено большое число роданметиловых эфиров различных арилкарбаминовых кислот.

Попытки получения β-роданэтанола взаимодействием этиленхлоргидрина с солями роданистоводородной кислоты в обычных условиях замены галоида на родан окончилась неудачно. Конечным продуктом реакции этиленхлоргидрина с роданистым калием или аммонием являются гетероциклические соединения, образовавшиеся, по-видимому, в результате превращения нестойкого роданэтанола:



Действием роданистого калия в водном спирте и роданистого натрия в безводном ацетоне на галоидзамещённые спирты синтезирован ряд роданспиртов. Установлено, что устойчивость роданспиртов возрастает по мере удаления родангруппы от гидроксила.

С целью изучения инсектицидных свойств получен ряд эфиров, например:



**2.4. Свойства тиоцианатов**

Сравнительно высокая реакционная способность органических тиоцианатов позволяет использовать их для синтеза различных других серосодержащих соединений. Так, при изомеризации тиоцианатов получаются горчичные масла. Эта изомеризация протекает в ряде случаев настолько легко,что уже при синтезе тиоцианатов образуются значительные количество горчичных масел.

При восстановлении или при гидролизе из роданидов получаются меркаптаны и соответственно дисульфиды:

RSCN + H2 → RSH + HCN

2RSCN + 2NaOH → RSSR + NaCN + NaOCN + H2O

Дисульфиды практически с количественным выходом получаются и при нагревании роданидов с третичными аминами.

При окислении роданидов азотной кислотой, перманганатом калия или электролитические образуются с хорошим выходом соответствующие сульфокислоты. Если окисление проводить хлором в присутствии воды, то конечным продуктом реакции является хлорангидрид сульфокислоты и в качестве побочного продукта получается хлористый циан – ценное сырьё для фунгицидов, гербицидов и пластических масс. При недостатке хлора получается сульфинилцианид, в результате гидролиза которого образуется сульфиновая кислота:

RSCN + Cl2 + H2O → RSOCN + 2HCl

Алкилроданиды в присутсвии воды с галогеналкилами могут давать эфиры алкилтиокарбаминовой кислоты:

RSCN + R´Br + H2O → RSCONHR´ + HBr

Аналогичная реакция протекает между алкилроданидами и спиртами в присутствии галоидводородов.

При взаимодействии алкилроданидов с диалкил- и триалкилфосфитами с хорошим выходами получаются эфиры тиофосфорной кислоты:



Большой интерес представляют реакции роданадов, сопровождающиеся образованием гетероциклическихсоединений. Наиболее типичным случаем такой реакции является образование бензаминотиазолов из ортоамнороданидов:



Роданфенолы при изомеризации также способны давать циклические соединения, которые при действии воды отщепляют аммиак и образуют циклические эфиры тиоугольной кислоты:



Список реакций органических тиоцианатов можно было бы продолжать, но и приведённых примеров достаточно для характеристики этой группы соединений.

Наиболее доступным методом получения тиоцианатов жирного ряда является реакция солей роданистоводородной кислоты с различными галоидпроизводными. Таким же способом могут быть синтезированы и некоторые ароматические роданиды. Вместо галоидалкила возмлжно применений эфиров серной кислоты и ароматических сульфокислот.

Тиоцианаты могут быть получены также из диазосоединений, сульфидов, хлорангидридов сульфеиновых кислот и некоторых других веществ. Однако эти последние методы роданирования имеют лишь частное значение.

# *3. Экспериментальная часть*

Получение тиоцианомалонового эфира из броммалонового эфира.



## 3.1. Реагенты

Свойства исходных веществ, применяемых при синтезе:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | Формула | Молекулярная масса | Т.кип., 0С | Плотность |
| Роданистый аммоний | NH4SCN | 76,12 | 170 | 1,305 |
| Этиловый спирт | C2H5OH | 46,10 | 78,50 | 0,7893 |
| Броммалоновый эфир | C7H11O4Br | 239 | 235 | 1,48 |
| Вода | H2O | 18 | 100 | 1,00 |

Тиоцианомалоновый эфир C7H11O4CSN; молекулярная масса 217,24; регистрационный номер CAS 55602-07-8; т. кип. 169-170ОС при 22-23 мм рт. ст. и 129-130ОС при 4 мм рт. ст.

## 3.2. Лабораторная посуда и оборудование

Трёхгорлая колба

Механическая мешалка

Капельная воронка

Обратный холодильник

Электроплита

## 3.3. Методика синтеза

Работа проводится в вытяжном шкафу!

В трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 12 г (0,1576 моль) роданистого аммония и 27 мл (0,4623 моль) этилового спирта и, при перемешивании, прибавляют по каплям 14 мл (0,0837 моль) броммалонового эфира. Равномерное кипение смеси поддерживают в течении 1,5 часов, после чего к реакционной смеси приливают 24 мл (1,3333) воды и извлекают продукт экстракцией хлороформом. Полученный раствор сушат безводным хлористым кальцием и хлороформ отгоняют на роторном испарителе. Выход тиоциномалонового эфира составляет 11,7 мл (92% от теории). (т. кип. 169-170ОС при 22-23 мм рт. ст. и 129-130ОС при 4 мм рт. ст.)

**4. Обсуждение полученных результатов**

Для проведения предложенного синтезирования тиоцианомалонового эфира из броммалонового эфира, был найден один метод получения данного продукта.

Данный синтез представляет собой комплексную экспериментальную работу, включающую различные виды операций по проведению реакций (нагревание, охлаждение, перемешивание и др.) и выделению вещества из реакционной смеси.

В ходе эксперимента были отличия получения от литературной методики (экстракция хлороформом, отгонка хлороформа на роторном испарителе, нет перегонки в вакууме).

Подготовка к синтезу не была затруднительна, так как в лаборатории имелись все необходимые реактивы и приборы.

# *5. Выводы*

Изучив синтез получения органического соединения, как тиоцианомалоновый эфир, и выполнив эксперимент, получен максимальный теоретический выход (92%) целевого продукта. Результаты опыта достаточно приближены к идеальным (93% теор. выхода). С помощью ИК-спектроскопии подтверждно строение полученного соединения. В спектре присутствуют полосы поглощения групп SC≡N (2986 см-1), С=О (1447 см-1), С-О (1300-1200 см-1) и другие.

***6.*** ***Библиография***

1. Родионов В. М. Реакции и методы исследования органических соединений Т. 8. М: «Госхимиздат» 1959 стр. 9-21,53

2. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. / Под ред. Тюкавниковой Н. А. Изд. «Дрофа» М: 2003 стр. 101-108

3. Journal; Wheeler; ACJOAZ; Am. Chem. J.; 26; 1901; 353;

4. Journal; Kambe; Hayashi; CHINAG; Chem.Ind.(London); 1979; 479.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**