

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

П.М. Горбоевий, Г.М. Тулайдан, Б.Д. Грищук
Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 547.53:311.37

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ АРЕНДІАЗОНІЮ З 2-МЕТИЛ-3-ХЛОРПРОПЕНОМ В ПРИСУТНОСТІ РОДАН-ГРУПИ

В роботі [1] встановлено, що хлористий аліл вступає в реакцію тіоціанатоарилування з *o*-ціанато-1-арил-3-хлорпропанів. Введення в реакцію вінілбутилового етеру [2] приводить до прояву амбідентності родан-групи, в результаті чого утворюються суміші 2-тіоціанато-1-арил- та 2-ізоціанато-1-арил-2-бутоксигетанів. Побічними продуктами цих реакцій в обох випадках є суміш тіо- та ізоціанатоаренів. Грунтуючись на результатах робіт [1,2] можна було припустити, що введення в друге положення молекули хлористого алілу метильної групи, яка характеризується +I-ефектом, може привести до прояву амбідентності родан-групи і одержання суміші продуктів – 2-тіоціанато- та 2-ізоціанато-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів.

Нами встановлено, що 2-метил-3-хлорпропен в умовах роботи [2] енергійно взаємодіє з тетрафлуороборатами арендіазонію в присутності роданідів з виділенням азоту діазогрупи і утворенням суміші продуктів. Реакція відбувається при $-8 \pm -6^{\circ}\text{C}$.

Після закінчення реакції проводили спектроскопічні та хроматографічні дослідження екстракту реакційної суміші, одержаної взаємодією тетрафлуороборату *p*-толідіазонію з 2-метил-3-хлорпропеном в присутності роданіду калію. Хроматограма екстракту після упарювання діетилового етеру представлена на рис. 1.

Як видно з хроматограми, представленої на рис. 1, до складу досліджуваної суміші входять сім речовин, які відрізняються за часом виходу, за відношенням інтегральних спектральних інтенсивностей та кількістю.

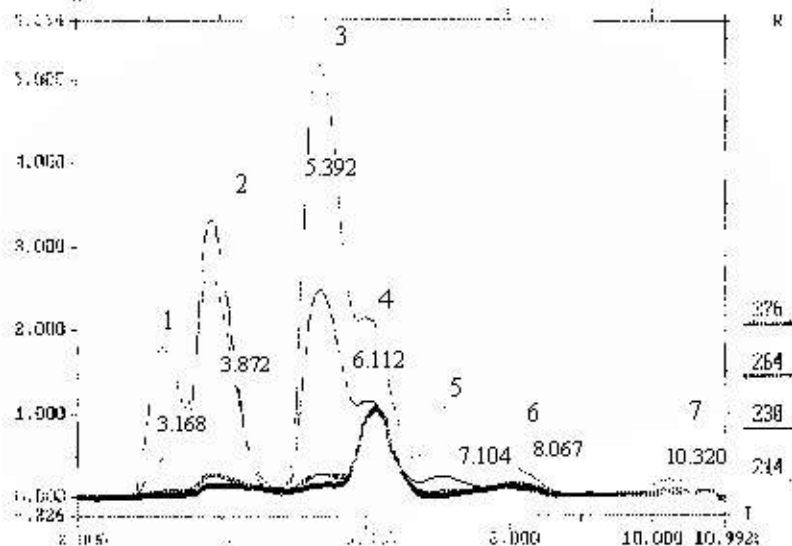


Рис.1. Хроматограма екстракту синтезу 2-тіоціанато-1-(*p*-метилфеніл)-2-метил-3-хлорпропану. Колонка Нуклеосіл C_{18} ; елюент: ацетонітрил : вода – 80 : 20.

- 2) 4-метилізоціанатобензол; 3) 2-тіоціанато-2-метил-1-(*p*-метилфеніл)-3-хлорпропан;
4) 4-метилтіоціанатобензол

З метою ідентифікації речовин в одержаній суміші було проведено її фракційну дистиляцію і одержано три фракції з наступними температурами кипіння при 1 мм рт. ст.: I фракція – $90-100^{\circ}\text{C}$, II фракція – $115-120^{\circ}\text{C}$, III фракція – $145-150^{\circ}\text{C}$. В ІЧ-спектрі III фракції спостерігається смуга вбирання з максимумом 2165 см^{-1} характерна для валентних коливань тіоціанатної групи. ЯМР ^1H спектр III фракції після повторної вакуумної дистиляції представлений на рис. 2.

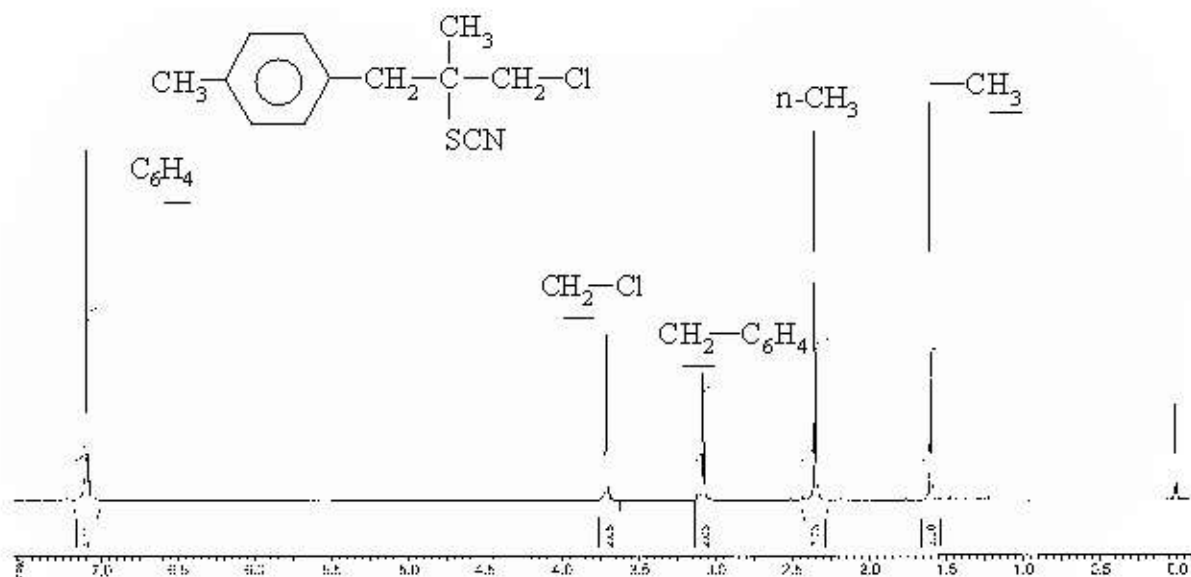


Рис.2. ЯМР¹H-спектр 2 III фракції після повторної дистиляції

Сигнали протонів в ЯМР ¹H-спектрі відповідають наступним групам (δ, м. д.) 7.09 с [4H, C₆H₄], 3.71 с [2H, CH₂-Cl]; 3.08 с [2H, CH₂-Ph]; 2.35 с [3H, п-CH₃]; 1.60 с [3H, CH₃].

Дані ІЧ- та ЯМР ¹H-спектроскопії свідчать про те, що ця фракція містить 2-тіоціанато-1-(п-метил)-3-хлорпропан.

Хроматографічний аналіз цієї фракції підтвердив, що вона представляє собою в основному продукт тіоціанатоарилування 2-метил-3-хлорпропену з домішками в незначній кількості ізотіоціанато- та тіоціанато-п-метилбензолів (рис. 3).

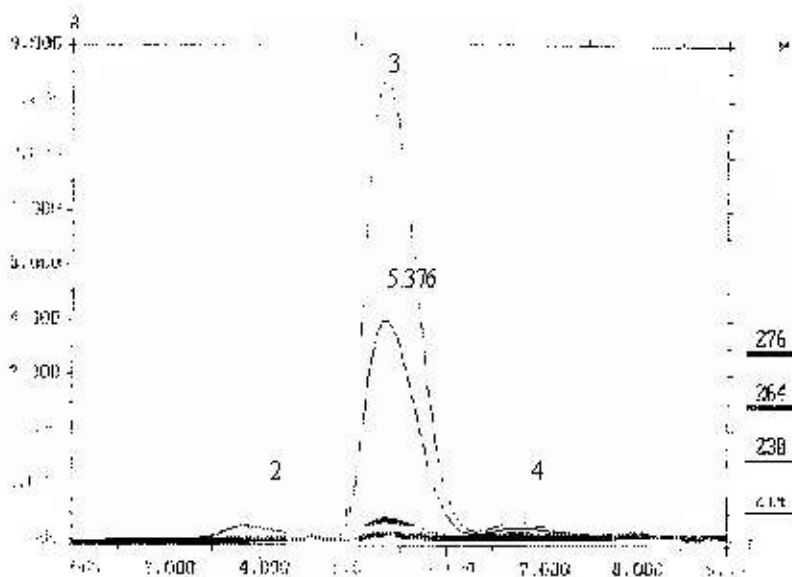


Рис.3. Хроматограма III фракції після повторної дистиляції

Колонка Нуклеосіл C₁₈, елюент: ацетонітрил:вода – (80:20)

- 2) 4-метилізотіоціанатобензол; 3) 2-тіоціанато-2-метил-1-(п-метилфеніл)-3-хлорпропан;
4) 4-метилтіоціанатобензол

Результати хроматографічного аналізу (II) фракції (рис.4) підтверджують, що вміст тіоціанато- та ізотіоціанато-п-метилбензолу в ній зростає, а основної речовини - 2-тіоціанато-1-(п-метилфеніл)-2-метил-3-хлорпропану зменшується.

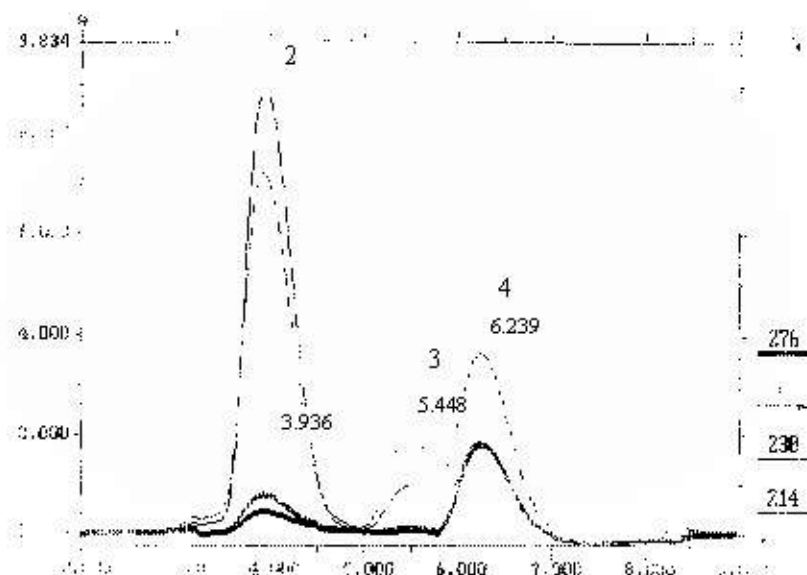
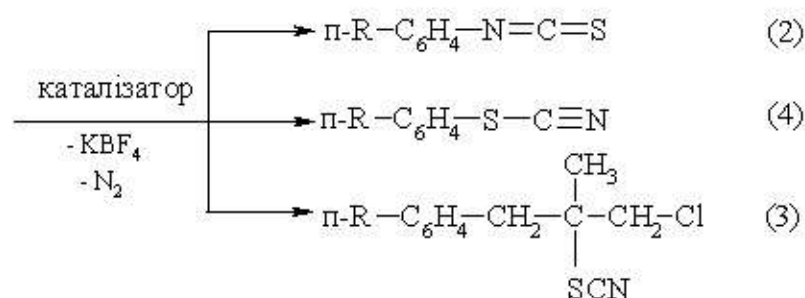
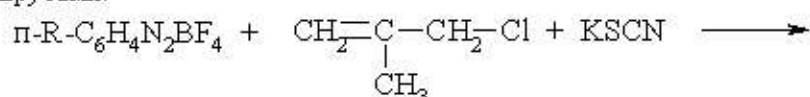


Рис. 3. Хроматограма II фракції

Таким чином, на основі виконаних досліджень можна стверджувати, що реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з 2-метил-3-хлорпропеном в присутності родан-групи проходять за наступними маршрутами:



R=H (2), *p*-CH₃ (4), *p*-CH₃O(3)

Вміст речовин 2, 3 і 4 у екстракті відповідно складає 15%, 63%, 9%. Відсоток неідентифікованих речовин у суміші складає 13.

Введення метильної групи в друге положення карбонового ланцюгу 3-хлорпропену не впливає на регіонаправленість досліджуваних реакцій і прояв амбідентності родан-групою, а одержані результати корелюються з даними робіт з тiocіанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю [3] та акриламідю [4].

Константи, дані елементного аналізу та ЯМР ¹H спектрів 2-тіоціанато-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів приведено в табл. 1.

Таблиця 1

Константи, дані елементного аналізу та ЯМР ¹H спектрів
2-тіоціанато-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів

№ п/п	Вихід %	Т. кип., °C (1мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Спектр ЯМР ¹ H δ, м д.
I	68	132-134	1.5647	1.1860	1.61 с (3H, CCH ₃); 3.16 с (2H, CH ₂ -Ph); 3.75 с (2H, CH ₂ Cl); 7.4-7.3 м (5H, C ₆ H ₅).
II	63	146-148	1.5654	1.1740	1.70 с (3H, CCH ₃); 2.35 с (3H, <i>m</i> -CH ₃); 3.08 с (2H, CH ₂ Ar); 3.70 с (2H, CH ₂ Cl); 7.09 с (4H, C ₆ H ₄).
III	57	154-161	1.5548	1.2021	1.66 с (3H, CCH ₃); 3.26 с (2H, CH ₂ Ar); 3.64 с (2H, CH ₂ Cl); 3.78 с (3H, <i>m</i> -CH ₃ O); 6.96 к (4H, C ₆ H ₄).

Продовження таблиці 1

№ п/п	MR _D		Знайдено, %			Обчислено, %		
	знайдено	обчислено	Cl	N	S	Cl	N	S
I	61.85	62.42	15.34	6.09	14.19	15.71	6.20	14.20
II	66.56	67.25	14.76	5.31	13.44	14.79	5.84	13.37
III	68.27	69.10	13.24	5.43	12.39	13.86	5.48	12.54

Експериментальна частина

¹H-спектри записані у тонкій плівці на приладі ІКС-29 (Росія). Спектри ЯМР ¹H записані в ДМСО-D₆ на приладі Bruker з робочою частотою 300 МГц, зовнішній стандарт – ГМДС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254, елюент етанол - ацетон (4:1). УФ-спектри записували на спектрофотометрі СФ-20 (Росія). Високоєфективну рідинну хроматографію виконано на хроматографі „Міліхром 4” (Росія) з УФ-детектором.

Умови хроматографічного аналізу:

Колонка Нуклеосіл С₁₈; елюент: ацетонітрил – вода (80:20); детекція (довжини хвиль): 214; 230; 264; 276 нм, швидкість елюента 60 мкл/хв. Кількісне визначення проводили методом калібровочної кривої.

2-Тіоціанато-1-(*n*-метилфеніл)-2-метил-3-хлорпропан (II)

В трьохгорлу колбу ємністю 0.5 л, оснащену термометром, мішалкою і банею для охолодження поміщали 200 мл водно-ацетонової суміші [1:(2-4)], (0.2 моль) 2-метил-3-хлорпропену, (0.005 моль) Cu(BF₄)₂·6H₂O, (0.15 моль) роданіду калію, охолоджували до –10⁰С і поступово додавали (0.15 моль) тетрафтороборату *p*-толілдіазонію протягом 1 год. Азот виділявся при температурі –8 + –6⁰С протягом 3 год. Після закінчення виділення азоту, реакційну суміш екстрагували діетиловим етером, екстракт промивали дистильованою водою і сушили хлоридом кальцію. Потім діетиловий етер упарювали на роторному випарювачі ІР-1 (Росія), а залишок піддали вакуумній дистиляції. Одержано три фракції з наступними температурами кипіння (1 мм рт. ст.): I фракція – 90-100⁰С, II фракція – 115-120⁰С, III фракція – 142-148⁰С.

Аналогічно проводили синтези та дослідження на основі тетрафлуороборатів феніл- та *m*-метоксифенілдіазонію.

РЕЗЮМЕ

Показано, що взаємодія тетрафлуороборатів арендіазонію з 2-метил-3-хлорпропеном відбувається у водно-ацетоновому середовищі в присутності солей купруму з виділенням азоту діазогрупи і утворенням 2-тіоціанато-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів з виходами 57-68%. Побічним процесом є утворення ізотіо- та тіоціанатоаренів відповідно в кількості 10-15 і 8-11%. В досліджених умовах родан-група не проявляє амбідентності.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с 2-метил-3-хлорпропеном проходит в водно-ацетоновой среде в присутствии солей меди с выделением азота диазогруппы и образованием 2-тиоцианато-1-арил-2-метил-3-хлорпропанов с выходами 57-68%. Побочным процессом является образование изотио- и тиоцианатоаренов соответственно в количествах 10-15 и 8-11%. В исследованных условиях родан-группа не проявляет амбидентность.

SUMMARY

It was established, that the interaction of arendiazonium tetrafluoroborates with 2-methyl-3-chlorpropene passed in aqueous-acetone solution at presence of copper salts with elimination of nitrogen of diazo-group and formation of 2-thiocyanato-1-aryl-2-methyl-3-chlorpropanes with yields of 57-68%. Collateral process is formation of isothio-and thiocyanatoarenes in quantity of 10-15 and 8-11 %. In researched conditions the rhodan-group does not show their ambidentity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовий П.М., Кудрик Е.Я. Ганущак Н.И. Реакция тетрафтороборатов арилдиазония с акрилонитрилом в присутствии солей N,N-диэтилдитикарбаминовой кислоты // Укр. хим. журнал. -1995.-Т.61.-Вып.5.-С.61-64.

- Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Загричук Г.Я., Каспрук Б.Й. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с винилбутиловым эфиром в присутствии хлоридов, бромидов, роданидов щелочных металлов и аммония. // Журн. общ. химии. -1996.-Т.66.- Вып.4.-С.639-642
- Горбовий П.М., Барановський В.С., Джур Я.Б., Грищук Б.Д. Дослідження реакції тиоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю методом високоефективної рідинної хроматографії // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія Хімія.-2003.-Вип.7.-С. 17-24.
- Горбовий П.М., Ганущак М.І., Фальфушинська Г.І., Загричук Г.Я., Грищук Б.Д. Дослідження реакції тетрафтороборату арилдіазонію з акриламідом у присутності N,N-диетилдітіокарбамату натрію в каталітичних умовах методом високоефективної рідинної хроматографії // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія Хімія.-2000.-Вип.4.-С. 3-10.

Поступило до Редакції 24.05.2006 р.

В.С. Барановский, Р.В. Симчак, Б.Д. Грищук
Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 547.53:311.37

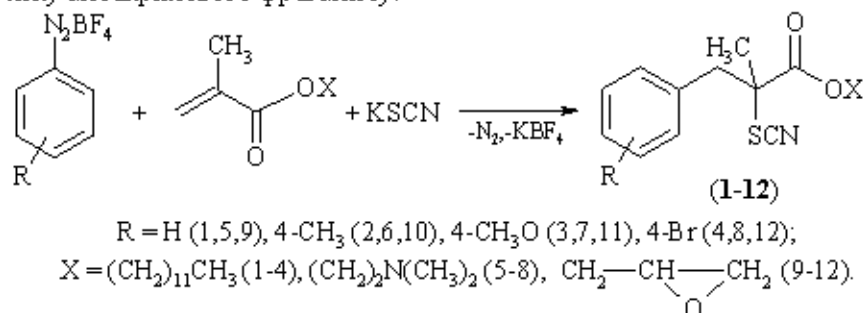
ТІОЦІАНОАРИЛЮВАННЯ ФУНКЦІАЛІЗОВАНИХ ЕСТЕРІВ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

З-поміж широкого кола ненасичених сполук, що досліджувалися в реакціях аніонарилювання чільне місце посідають похідні α,β -ненасичених кислот. Достатньо висока реакційна здатність вказаних систем та відносна доступність зумовила їх пріоритетний статус при виборі модельних ненасичених систем в реакціях Мервейна та аніонарилювання [1,2].

Незважаючи на те, що дослідженню тиоціанатної групи в реакції аніонарилювання мононенасичених сполук присвячено цілий ряд робіт [3-8], дальше вивчення цієї реакції представляє певний інтерес в плані встановлення ролі каталізатора, природи розчинника, співвідношення реагуючих речовин на вихід цільових продуктів, амбідентності тиоціанат-іону, розширення синтетичних можливостей реакції.

Раніше в роботах [3-5] показано, що взаємодія ароматичних солей діазонію з естерами акрилової та метакрилової кислот, акрилонітрилом, акриламідом в присутності родан-групи в умовах реакції аніонарилювання приводить виключно до утворення продуктів тиоціанатоарилування. У цих же умовах, у випадку використання вінілалкілових етерів, утворюється суміш продуктів тиоціанато- та ізоціанатоарилування у співвідношенні 3:1 [9].

З метою з'ясування впливу структури алкоксильного радикалу на реакційну здатність метакрилатів та прояв амбідентності родан-групою в реакції тиоціанатоарилування нами вивчено взаємодію тетрафтороборатів арилдіазонію з додециловим, 2-(диметиламіно)етиловим і 2,3-епоксипропіловим естерами метакрилової кислоти в присутності роданидів. Встановлено, що в умовах реакції утворюються виключно продукти тиоціанатоарилування даних ненасичених сполук за місцем розриву кратного зв'язку метакрилового фрагменту.



Реакції відбуваються у водно-ацетоновому середовищі (1:3) при $-15 \pm 5^\circ\text{C}$ в присутності каталізатора – тетрафтороборату купруму (II). Виходи адуктів тиоціанатоарилування складають 30-62%. Найвищі виходи спостерігаються у випадку 2,3-епоксипропілметакрилату (55-62%).