

87. Полишук О.П. Иодарилрование непредельных соединений: Автореф. ... дис. канд. хим. наук: 02.00.03 /Львов, 1988. - 16 с.
88. Ганущак Н.И., Билая Е.Е., Обушак Н.Д. Взаимодействие α,β,β -трифторстирола с тетрафторборатами арилдiazония в присутствии иодида калия // *Ж. общ. химии.* - 1990. - Т. 60. Вып. 2. - С. 403-405.
89. Тодрес З.В. // *Итоги науки и техники. Органическая химия.* М.: ВИНТИ, 1984. - Т.4. - С.156.
90. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Реакции арилдiazоний тетрафторборатов с солями неорганических и органических кислот // *Журн. общ. химии.* - 1999. - Т. 69. - Вып. 8. - С. 1349-1353.
91. Ганущак Н.И., Голик В.Д., Мигайчук И.В. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими diaзосоединениями. XL. О роли солей меди в реакции хлорарилрования сопряженных диенов. // *Журн. орган. химии.* - 1972. - Т.8. - Вып.11. - С. 2356-2361.
92. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Ковальчук Е.П., Трифонова Г.В. Электрохимическое восстановление хлоридов арилдiazония в присутствии непредельных соединений. // *Ж. общ. химии.* - 1984. - Т. 54. - Вып. 10. - С. 2334-2337.
93. Kochi J. K. The Mechanismus of the Sandmeyer and Meerwein Reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1957. - Vol. 79. - P. 2942-2948.
94. Dickerman S.C., DeSouza D.J., Jacobson N. The Role of Copper Chlorides in the Sandmeyer and Meerwein Reactions. // *J. Org. Chem.* - 1969. - No. 3. - P. 710-713.
95. Kumar R., Singh P.R. Radical Mechanism of Aromatic Nucleophilic Substitution. // *Tetrahedron Lett.* - 1972. - No. 7. - P. 613-616.
96. Opgenorth H.-J., Ruchardt Ch. Reaction aromatischer Diazoniumsalze mit Nitritonen. // *Liebigs Ann. Chem.* - 1974. - Nr. 10. - S. 1333-1347.
97. Singh P.R., Kumar R., Khanna R.K. Radical Nucleophilic Substitution Mechanism in the Reaction of Arendiazonium Cations with Nitrite Ion. // *Tetrahedron Lett.* - 1982. - Vol. 23. - No. 49. - P. 5191-5194.

Поступило до Редакції 9.02.2005 р.

**В.С. Барановський, Г.М. Тулайдан, Р.В. Симчак,
Л.П. Капраль, П.М. Горбовий, Б.Д. Гришук**

УДК 547.53:311.37

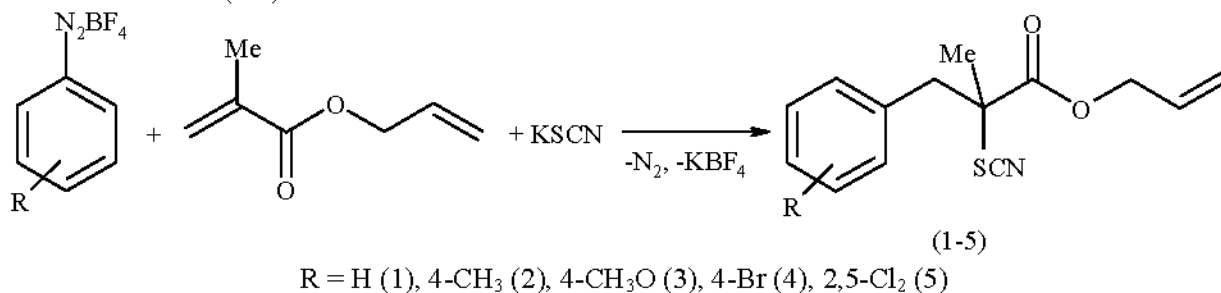
РЕАКЦІЇ АРЕНДІАЗОНІЙ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ З АЛІЛОВИМ ЕСТЕРОМ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ПРИСУТНОСТІ РОДАНІД-АНІОНІВ

Раніше в реакції тiоціанатоарилування досліджено ряд біненасичених сполук з двома однаковими подвійними зв'язками [1]. Так, діакрилати гліколів [2,3] та N,N-метилєнбісакриламід [4] в умовах цієї реакції утворюють моноаніонарильовані похідні, взаємодією яких з тетрафлуороборатами арендіазонію в присутності роданідів одержані бісадукти тiоціанатоарилування [2-5]. Тiоціанатоарилування діалільних систем (діалілоксид [6], діалілсульфід [7], діалілові естери фталєвої та ізофталєвої кислот [8], діаліловий етер 1,1,1-триметилпропану [9]) відбувається з утворенням виключно моноадуктів, незважаючи на введення багатократних надлишків арилуючого та аніонідного реагентів.

На прикладі N-алілакриламиду [10] вперше досліджено тiоціанатоарилування біненасичених сполук з ізольованими кратними зв'язками різних фрагментів і встановлено, що даний процес обмежується лише подвійним зв'язком акриламідного фрагменту.

Метою даного дослідження є вивчення в реакції тiоціанатоарилування алілового естеру метакрилової кислоти.

Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з аліловим естером метакрилової кислоти (алілметакрилатом) в присутності роданід-аніонів та каталітичних кількостей солей купруму (II) у водно-ацетоновому (1:4) середовищі з утворенням алілових естерів 2-тiоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-5) за схемою:



Реакція відбувається при $-15 \div -5^{\circ}\text{C}$, оптимальне співвідношення реагентів сіль діазонію – ненасичена сполука – роданід калію – каталізатор складає 1.4:1:1.4:0.14. Виходи адуктів (1-5) складають 32-56%. Реакція супроводжується побічним процесом – утворенням тіо- та ізотіоціанатоаренів.

Підвищення температури, введення двократного надлишку солі діазонію та аніоноідного реагенту не змінює регіоселективності процесу і не впливає на вихід продуктів тіоціанатоарилування.

Виходи, константи, дані елементного аналізу синтезованих речовин (1-5) подані в таблиці 1.

Таблиця 1

Виходи, константи та дані елементного аналізу алілових естерів 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-5)

№ п/п	Вихід, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
				знай- дено	обчис- лено	N	S		N	S
1	56	1.5472	1.1368	72.92	72.97	5.30	12.33	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ S	5.36	12.27
2	49	1.5448	1.1196	77.74	77.80	5.03	11.58	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ S	5.09	11.64
3	43	1.5498	1.1660	79.58	79.65	4.79	10.95	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ S	4.81	11.01
4	32	1.5694	1.3857	80.49	80.66	4.04	9.33	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₂ S	4.12	9.42
5	47	1.5684	1.3067	82.69	82.76	4.15	9.62	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂ S	4.24	9.71

Будову синтезованих сполук (1-5) підтверджують дані ІЧ і ЯМР ¹H спектроскопії. ІЧ спектри сполук (1-5) містять смуги поглинання тіоціанатної і карбонільної груп та кратного зв'язку алільного фрагменту відповідно в областях 2152-2160 см⁻¹, 1716-1730 см⁻¹ і 1624-1644 см⁻¹.

Спектри ЯМР ¹H адуктів (1-4) містять сигнали протонів ароматичних ядер в області 7.49-6.83 м.д (мультиплет). Сигнали протонів СН₂- і СН-груп алільного фрагменту проявляються мультиплетами при 5.40-5.28 та 5.98-5.83 м.д., протони СН₂-груп, зв'язаних з ароматичними ядрами – двома дублетами при 3.37-3.35 м.д та 3.31-3.29 м.д., протони метильних груп – синглетами при 1.81-1.79 м.д., а протони СН₂-груп, зв'язаних з атомом кисню – триплетами в області 4.69-4.66 м.д. відповідно (таблиця 2, рис. 1).

Таблиця 2

Дані ЯМР ¹H спектрів алілових естерів 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-4)

№	Хімічний зсув, δ м.д.						
	Ar	-CH=	CH ₂ =	-OCH ₂	CH ₂ Ar	CH ₃	R
1	7.33-7.18 м	5.96-5.83 м	5.39-5.28 м	4.68 т 4.66 т	3.36 д (J _{HH} 7.2 Гц) 3.30 д ((J _{HH} 6.9 Гц)	1.79 с	–
2	7.14-7.08 м	5.97-5.84 м	5.39-5.29 м	4.69 т 4.67 т	3.36 д (J _{HH} 7.2 Гц) 3.30 д ((J _{HH} 6.9 Гц)	1.80 с	2.35 с
3	7.12-6.83 м	5.98-5.86 м	5.38-5.30 м	4.68 т 4.66 т	3.37 д (J _{HH} 7.1 Гц) 3.31 д ((J _{HH} 6.8 Гц)	1.80 с	3.73 с
4	7.49-7.15 м	5.96-5.84 м	5.40-5.29 м	4.68 т 4.66 т	3.35 д (J _{HH} 7.4 Гц) 3.29 д ((J _{HH} 7.0 Гц)	1.81 с	–

Таким чином, на прикладі алілового естеру метакрилової кислоти підтверджено, що у випадку наявності в молекулах біненасичених сполук кратних карбон-карбонових зв'язків у складі різних фрагментів, реакції аніонарилування проходять за більш реакційнодатним.

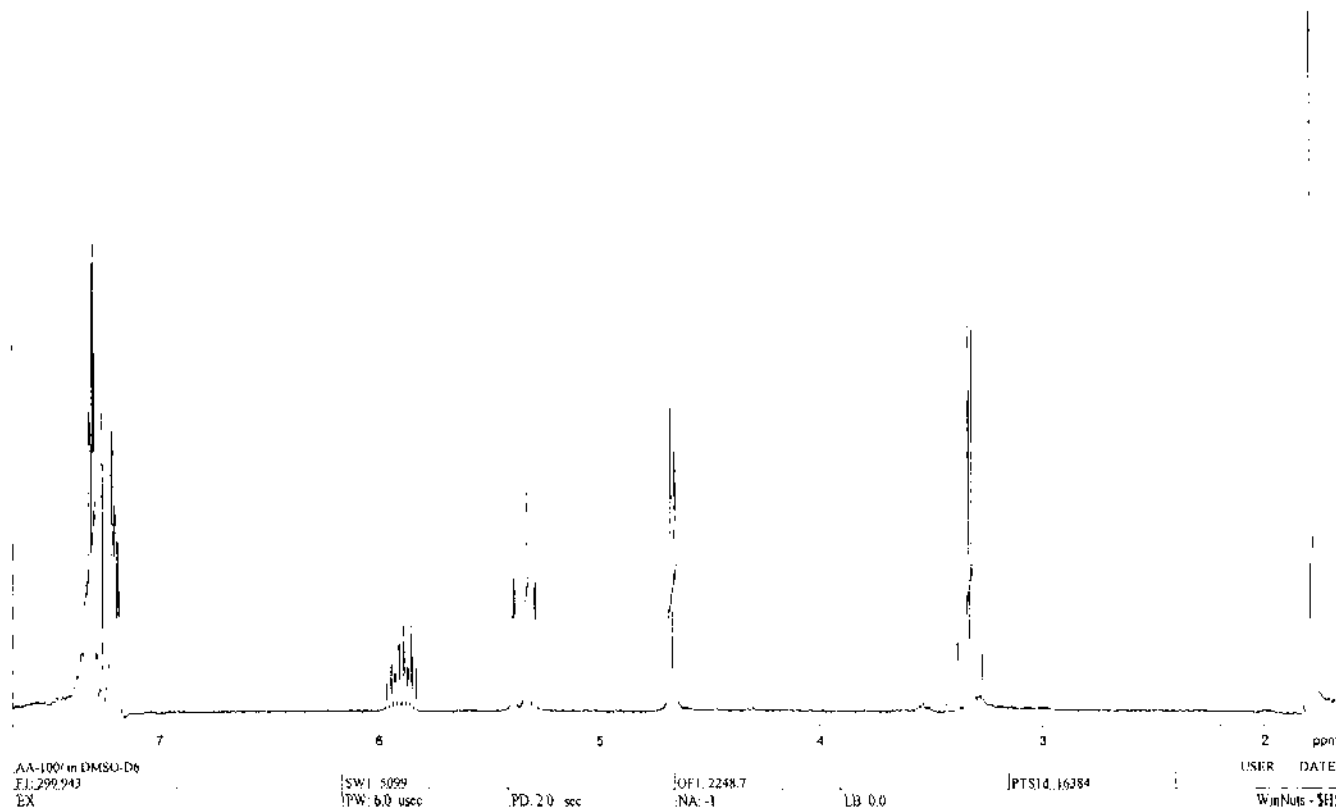


Рис.1. ЯМР ^1H спектр алілового естеру 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілпропіонової кислоти (1)

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у тонкій плівці на спектрофотометрі ИКС-29 (ЛОМО, Росія). Спектри ЯМР ^1H зняті в ДМСО- D_6 на приладах Varian VXR-300 та Varian Mercury-400 (США), робоча частота 300 і 400 МГц, внутрішній стандарт – ГМДС та . Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент: гексан – хлороформ – метанол 5:3:1).

Аліловий естер 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілпропіонової кислоти (1)

До 15 мл (0.12 моль) алілметакрилату, 5.8 г (0.017 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 16,2 г (0.17 моль) тіоціанату амонію в 250 мл водно-ацетонової суміші (1:5) додавали протягом 120 хв. 32.0 г (0.17 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при $-15 \div -10^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили хлоридом кальцію. Після упарювання діетилового етеру, залишок хроматографували на колонці з Al_2O_3 (елюент – гексан-хлороформ 5:3). Після упарювання елюенту і очищення від слідів розчинників проводили ІЧ-спектрофотометричний аналіз одержаних фракцій. Проводили відбір фракцій, в яких спостерігалися смуги вбирання характеристичних груп продуктів тіоціанатоарилування. Одержано 17,4 г (56%) сполуки (1) у вигляді в'язкого масла темно-оранжевого кольору ($n_D^{20}=1.5472$, $d_4^{20}=1.1368$, M_{R_D} (знайдено - 72.92, обчислено - 72.97)). Знайдено, %: N 5.30, S 12.33. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$. Обчислено, %: N 5.36, S 12.27.

Аналогічно синтезовані сполуки (2-5).

РЕЗЮМЕ

Встановлено, що купрокаталітична взаємодія тетрафлуороборатів арилдіазонію з алілметакрилатом в присутності роданидів відбувається з утворенням алілових естерів 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонової кислот. Підтверджено, що у випадку наявності в молекулах біненасичених сполук кратних карбон-карбонів зв'язків у складі різних фрагментів, реакції аніонарилування проходять за більш реакційноздатним.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что купрокаталитическое взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с аллилметакрилатом в присутствии роданидов проходит с образованием аллиловых эфиров 2-тиоцианато-2-метил-3-арилпропионовых кислот. Подтверждено, что при наличии в молекулах бинепредельных

соединений кратных углерод-углеродных связей в составе разных фрагментов, реакции анионарилирования проходят по более реакционноспособному.

SUMMARY

It is fixed, that the copper catalyzed interaction of arenediazonium tetrafluoroborates with allylmetacrylate in the presence of rhodanides passes with derivation of allyl esters of 2-thiocyanato-2-methyl-3-arylpropionic acids. It is confirmed, that in case of retention in molecules of biunsaturated compounds of the multiple carboneums-carbon bonds in the miscellaneous fragments, reaction of anionarylation passed on more reactive.

ЛІТЕРАТУРА

1. Grishchuk B.D., Gorbovyi P.M., Baranovsky V.S., Ganushchak M.I. Reactions of aromatic diazonium salts with nucleophiles in the presence of unsaturated compounds // The abstract book of Second Conference on multicomponent reactions, combinatorial and related chemistry, MCR 2003. Genova, 2003. - P. 133.
2. Горбовой П.М., Барановский В.С., Ковальский Я.П., Гришук Б.Д. Реакции тетрафтороборатов арилдiazония с 1,4-бис(акрилоилокси)бутаном в присутствии роданид-аниона // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72. - Вып. 8. - С. 1311-1314.
3. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ковальский Я.П., Ганущак Н.И. Тиоцианатоариллирование диакрилата диэтиленгликоля // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72. - Вып. 9. - С. 1497-1500.
4. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдiazония с N,N-метиленисакриламидом в присутствии тиоцианат-аниона. // Журн. общ. химии. - 2003. - Т. 73, Вып. 6. - С. 1011-1014.
5. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М., Дроздова Е.Л. Синтез моно- і бітіоціанатоарильованих похідних діакрилатів гліколів реакцією аніонарилювання // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2001. - Вип. 5. - С. 3-9.
6. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдiazония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // Журн. общ. химии. - 2000. - Т. 70 - Вып. 5. - С. 809-814.
7. Гришук Б.Д., Клименюк С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-алілокси(тіо)-пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1999. - Вип. 3. - С. 3-7.
8. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Ганущак Н.И. Тиоцианатоариллирование диаллиловых эфиров фталевой и изофталевой кислот. // Журн. общ. химии. - 2003. - Т. 73, Вып. 8. - С. 1342-1345.
9. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Ковальский Я.П., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдiazония с моноаллиловым эфиром глицерина и диаллиловым эфиром 1,1,1-триметилпропана в присутствии тиоцианатов // Журн. общ. химии. - 2004. - Т. 74, Вып. 12. - С. 2019-2022.
10. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдiazоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид аниона // Журн. общ. химии - 1999. - Т. 69. - Вып. 2. - С. 283-285.

Поступило до Редакції 26.04.2005 р.