

The processes of decarboxylation and other transformations with participation of carboxyl groups of itaconic acid in conditions of reaction do not take place.

ЛІТЕРАТУРА

1. Домбровский А.В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна. // Усп. химии. - 1984. - Т. 53. - Вып. 10. - С. 1625-1645.
2. Б.Д. Грищук, В.С. Барановський, П.М. Горбовий, М.І. Ганущак. Похідні α,β -ненасичених кислот і алільні сполуки в реакціях Меервейна та аніонарилювання. // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. 2004. - Вип. 8. - С. 3-18.
3. K. V. L. Mathur, M. Krishnamurti, and Upendra Kumar Pandit. Coupling¹ of Aconitic Acid and Itaconic Acid with Certain Diazonium Chlorides // J. Amer. Chem. Soc. - 1953. - V.75. - N13. - P. 3240, 3241.
4. В.М. Петрушка, В.С. Барановський, Р.В. Симчак, Г.С. Варик, Б.Д. Грищук. Ітаконова кислота в реакції тіоціанатоарилювання. // Тез. доп. III Всеукраїнської конф. «Домбровські хімічні читання 2007». - Тернопіль: Видавництво ТНПУ ім. Володимира Гнатюка, 2007. - С. 109.

Поступило до редакції 18.06.2007 р.

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

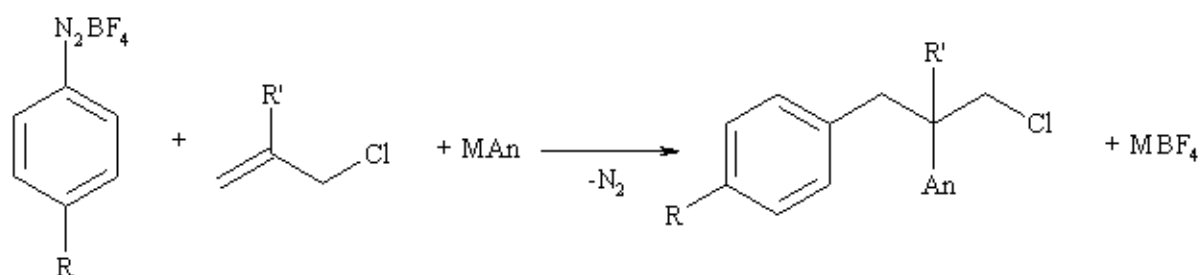
УДК 547.53:311.37

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ХЛОР- І БРОМАРИЛЮВАННЯ 2-МЕТИЛ-3-ХЛОРПРОПЕНУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Раніше в роботах [1,2] нами досліджено галогенарилювання 3-хлор- і 2-метил-3-хлорпропенів в умовах реакції аніонарилювання і встановлено, що основними продуктами її є 2-галоген-1-арил-3-хлор- і 2-галоген-2-метил-1-арил-3-хлорпропани, а побічними - продукти реакції Зандмейера.

Метою даної роботи є ідентифікація продуктів реакції галогенарилювання 3-хлор-2-метилпропену методом високоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), та порівняння реакційної здатності 3-хлор- і 3-хлор-2-метилпропенів в реакції аніонарилювання.

Тетрафтороборати арилідіазонію взаємодіють з 3-хлор- і 3-хлор-2-метилпропенами у присутності галогенідів лужних металів з утворенням відповідно 2-галоген-3-хлор- і 2-галоген-3-хлор-2-метилпропанів:



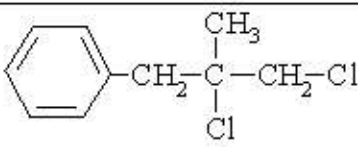
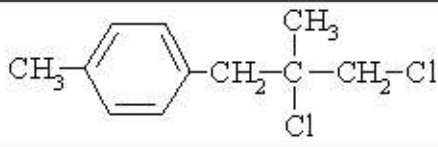
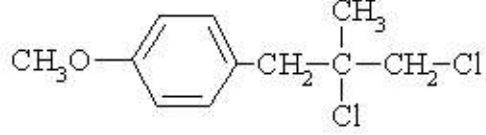
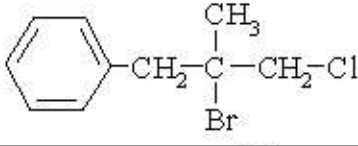
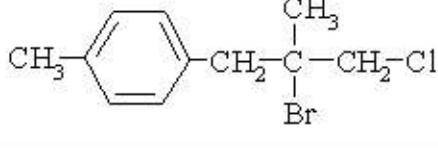
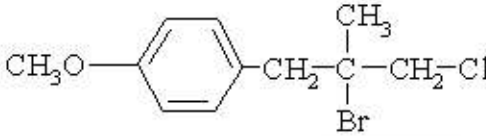
Хроматографічні дослідження продуктів реакції проводили наступним чином. Після проведення синтезу реакційну суміш екстрагували діетиловим етером, витяжки сушили хлоридом кальцію, через ~18 год. їх фільтрували і з фільтрату діетиловий етер відганяли на роторному випарювачі. Следи етеру відганяли пропусканням крізь суміш аргон. Одержану таким чином суміш речовин ділили на дві рівні частини. Одну частину двічі переганяли у вакуумі при 1 мм. рт. ст. і отримали цільові продукти - 2-галоген-3-хлор-2-метилпропани. Їх УФ-спектри і квантово-хімічні розрахунки теплот утворення представлено в табл. 1.

В УФ-спектрах спиртових розчинів речовин, представлених в табл. 1, спостерігаються смуги вбирання з максимумами при 210-226 нм ($\epsilon \sim 7500$) з коливальною структурою, яка відповідає переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$. В

довгохвильовій області спостерігається смуга вбирання з добре вираженою коливальною структурою і максимумами при 252-282 нм ($\epsilon \sim 400$), яка зв'язана з переходом ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$.

Таблиця 1

УФ-спектри, виходи і теплоти утворення 3-хлор-2-хлор(бром)-2-метилпропанів

№ п/п	Формула	УФ-спектр (етанол) ν , нм (ϵ)	Вихід, %	Теплота утворення, ккал/моль
1		210 (~7500) 252 (~400) 256 -/- 256 -/- 264 -/-	75	-21.18630
2		215 (~7500) 252 (~400) 262 -/- 276 -/-	72	-29.37131
3		228 (~7500) 274 (~400) 282 -/-	73	-57.91882
4		220 (~7500) 252 (~400) 258 -/- 284 -/-	69	-10.31406
5		220 (~7500) 245 (~400) 249 -/- 255 -/- 272 -/-	65	-18.50142
6		226 (~7500) 276 (~400) 282 -/-	64	-46.48467

Другу частину суміші речовин піддали вакуумній дистиляції при 1 мм рт. ст. і отримали одну фракцію, відділивши таким чином смолоподібні високомолекулярні речовини від продуктів реакції. Потім провели хроматографічний аналіз, одержаної таким чином суміші, продуктів реакції. Хроматограма суміші продуктів синтезу 1-феніл-2-метил-2,3-дихлорпропану представлена на рис. 1.

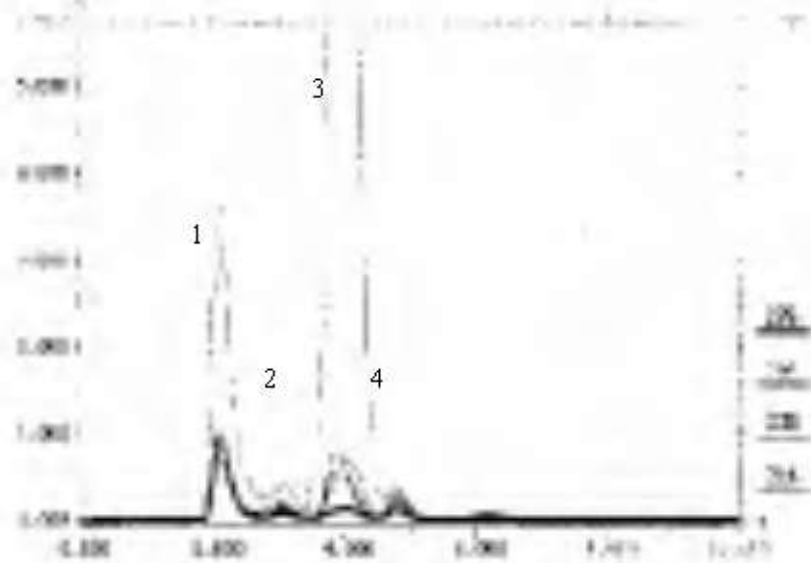


Рис. 1. Хроматограма суміші продуктів синтезу 1-феніл-2-метил-2,3-дихлорпропану.

Колонка Нуклеосіл C₁₈; Елюент ацетонітрил : вода – 80:20. Швидкість елюента 60 мкл/хв

Як видно з представленої на рис. 1. хроматограми, досліджувана суміш містить щонайменше чотири речовини. Речовина №3 з часом виходу ~ 3.9 хв. є основна речовина – 1-феніл-2-метил-2,3-дихлорпропан, а речовина №1 з часом виходу ~ 2.1 хв. продукт реакції Зандмейера – хлорбензол. Виходячи з відношення спектральних інтенсивностей речовин піків №2 і №3 можна зробити висновок, що цими речовинами є дифеніл та дифенілоксид відповідно.

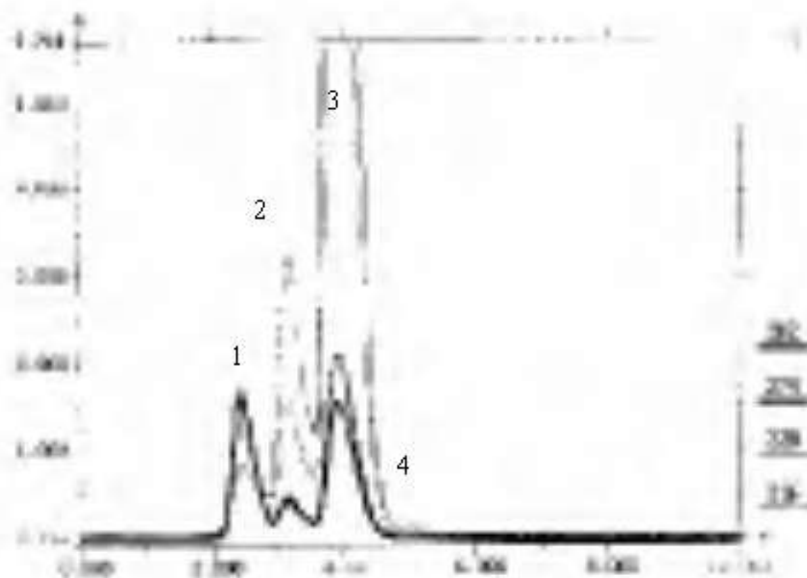


Рис. 2. Хроматограма суміші продуктів синтезу 1-(*n*-метоксифеніл)-2-метил-2,3-дихлорпропану. Колонка Нуклеосіл C₁₈. Елюент ацетонітрил : вода – 80:20. Швидкість елюента 60 мкл/хв

Таблиця 2

Теплоти утворення жирноароматичних радикалів та виходи продуктів хлорарилування 3-хлор і 2 метил-3-хлорпропенів

№ п/п	Формула	Теплота утворення, ккал/моль	Вихід, %
1		25.02338	60
2		17.00062	56
3		-11.53754	51
4		14.98869	75
5		6.88038	72

6		-21.63419	73
---	--	-----------	----

Аналіз хроматограми суміші продуктів синтезу 1-(*p*-метоксифеніл)-2-метил-2,3-дихлорпропену, (рис. 2) дозволяє зробити висновок, що речовина №3 - це 1-(*p*-метоксифеніл)-2-метил-2,3-дихлорпропан, а речовина №1 - це *p*-метоксихлорбензол. Речовини під №2 і №4 - це ди(*p*-метокси)феніл і ди(*p*-метокси)фенілоксид.

На основі проведених хроматографічних досліджень можна стверджувати, що введення електродонорного замісника в *para*-положення бензольного ядра солі діазонію практично не впливає на вихід цільових продуктів, але приводить до зменшення кількості продуктів реакції Зандмейера та збільшення виходу діарилів.

В роботах [3,4] авторами представлено ймовірний механізм реакції аніонарилювання в каталітичних умовах у відповідності з яким виходи цільових продуктів визначаються стабільністю проміжного жирноароматичного радикалу, тому представляло інтерес визначити теплоти утворення таких радикалів на основі 3-хлорпропену і 2-метил-3-хлорпропену, і порівняти виходи продуктів реакції хлорарилування.

Одержані результати, представлені в табл. 2, свідчать, що збільшення стійкості проміжних жирноароматичних радикалів, одержаних при введенні в реакцію аніонарилювання 2-метил-3-хлорпропену, приводить до зростання виходів цільових продуктів реакції галогенарилування – 2-галоген-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів. Їх виходи є більшими за виходи продуктів хлорарилування 3-хлорпропену - 2,3-дихлор-1-арилпропанів, оскільки проміжні жирноароматичні радикали, одержані на його основі, є менш стабільні в порівнянні з такими ж радикалами на основі 2-метил-3-хлорпропену.

Аналогічні закономірності були одержані при вивченні бромарилування 2-метил-3-хлорпропену в умовах реакції аніонарилювання методом ВЕРХ.

Розрахунки виконані з використанням методу PM-5 при повній оптимізації геометрії молекул і радикалів за допомогою програми CAChe.

РЕЗЮМЕ

Методом високоефективної рідинної хроматографії досліджено хлор- і бромарилування 2-метил-3-хлорпропену в умовах реакції аніонарилювання. Основними продуктами реакції є 2-галоген-1-арил-2-метил-3-хлорпропани, а побічними – продукти реакції Зандмейера, діарили та діарилоксиди. Квантово-хімічні розрахунки підтверджують кореляцію виходів цільових продуктів зі стабільністю проміжних жирноароматичних радикалів.

РЕЗЮМЕ

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии исследовано хлор- и бромарилрование 2-метил-3-хлорпропена в условиях реакции анионарильвания. Основными продуктами реакции являются 2-галоген-1-арил-2-метил-3-хлорпропаны, а побочными - продукты реакции Зандмейера, диарилы и диарилоксиды. Квантово-химические расчеты подтверждают корреляцию выходов целевых продуктов со стабильностью промежуточных жирноароматических радикалов.

SUMMARY

The chloro- and bromoarylation of 2-methyl-3-chloropropene in conditions of anyonarylation reaction was investigated by HPLC method. 2-halogen-1-aryl-2-methyl-3-chloropropanes are the basic products of reaction, and by-products are the products of Sandmeyer reaction, diaryls and diaryloxides. Quantum-chemical calculations confirm the correlation of yields of main products with stability of intermediate aryl-alkyl radicals.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Гануцак Н.И., Кудрик Е.Я., Бруш Д.М. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллилов // Журн. общ. химии. -1993.-Т. 63.-Вып.7.-С. 1655-1658.
2. Горбовий П.М., Тулайдан Г.М., Гришук Б.Д. Реакції тетрафтороборатів арендіазонію з 2-метил-3-хлорпропеном в присутності хлориду і броміду калью // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія Хімія. – 2007. – Вип 11. – С. 6-8.
3. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Гануцак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов. //Усп. химии. - 1994. - Т. 63. - Вып. 3. - С. 269-273.
4. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Гануцак Н.И. О механизме каталитических реакций ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов // Тез. докл. VI Российской конф. Механизмы каталитических реакций. – Москва. – 2002. 2. - С.105.

Поступило до редакції 19.06.2007 р.