

1. Б.Д. Гришук, В.С. Барановський, П.М. Горбовий, М.І. Гануцак. Похідні α,β -ненасичених кислот і алільні сполуки в реакціях Меєрвейна та аніонарилювання. // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія Хімія. - 2004. - Вип. 8. - С. 3-18.
2. Школьник Я.С., Домбровский А.В., Роговик Л.И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XXXIV. Хлорарилрование акриламида. Амиды α -хлор- β -арилпропионовых и β -арилакриловых кислот. // Журн. орг. химии. - 1967. - Т. 4. - Вып. 2. - С. 229-231.
3. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Гануцак Н.И., Кудрик Е.Я. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63. - Вып.10. - С. 2335-2341.
4. Горбовий П.М., Гануцак М.І., Фальфушинська Г.І., Загричук Г.Я., Гришук Б.Д. Дослідження реакції тетрафтороборату арилдіазонію з акриламідом у присутності N,N-диетилдитіокарбамату натрію в каталітичних умовах методом високоефективної рідинної хроматографії // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія Хімія. - 2000. - Вип. 4. - С. 3-10.
5. 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 конференции «Механизмы каталитических реакций». - Москва, 2002. - Т. 2. - С. 105.
6. US Patent N 4725610. C07D 417/12. Thiazolidinedione derivatives, their production and use / Kanji Meguro & Takeshi Fujita (Japan); Takeda Chemical Industries Ltd. - № 783628; Filed. 13.10.85; Publ. 16.02.88. - 27 p.
7. Osei K, Gaillard T, Schuster D. Thiazolidinediones increase hepatic insulin extraction in African Americans with impaired glucose tolerance and type 2 diabetes mellitus. A pilot study of rosiglitazone // Metabolism. -2007. - V.56. - P.24-29.

Поступило до редакції 28.02.2007 р.

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

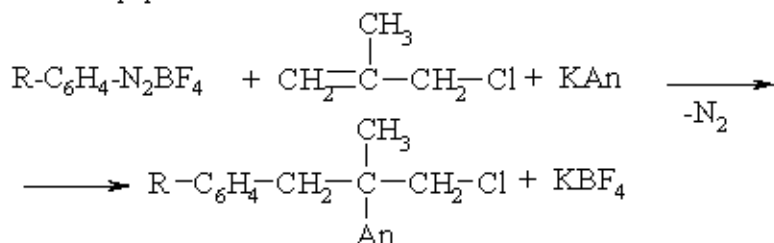
УДК 547.53:311.37

РЕАКЦІЇ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ АРЕНДІАЗОНІЮ З 2-МЕТИЛ-3-ХЛОПРОПЕНОМ В ПРИСУТНОСТІ ХЛОРИДУ І БРОМІДУ КАЛІЮ

У роботі [1] встановлено, що хлористий і бромистий аліли в умовах реакції тиоціанатоарилування утворюють 2-арил-1-хлорметил(бромметил)етилтіоціанати. Необхідною умовою перебігу цих реакцій є наявність каталізатора – солей купрумму або феруму.

З метою розвитку цих досліджень та в'яснення впливу метильної групи в молекулі хлористого алілу на регіо- і стереоселективність реакції аніонарилювання [2] в присутності хлор- та бром- нуклеофілів вперше досліджено галогенарилування 2-метил-3-хлорпропену.

Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з 2-метил-3-хлорпропеном у водно-ацетоновому (1:4) середовищі у присутності хлориду (броміду) калію з виділенням азоту діазогрупи і приєднанням арильної групи і хлору (бromу) за місцем розриву кратного зв'язку відповідно з утворенням 2-хлор(бром)-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів



An=Cl (1-3), Br (4-6); R=H (1,4), R=p-CH₃ (2,5), R=p-CH₃O (3,6)

Бромарилування відбувається при 10+20⁰C, а хлорарилування – при 20+25⁰C.

Необхідною умовою перебігу реакції є наявність каталізатора – солей купрумму. Знайдено оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію : ненасичена сполука : каталізатор : аніоноідний реагент, що складає 1:1,2:0,15:1. Виходи 2-хлор(бром)-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів складають 57-75%. Побічним процесом є утворення продуктів реакції Зандмейєра –хлор(бром)аренів в кількості 10-25% в розрахунку на сіль діазонію.

Виходи, константи та дані ЯМР¹H спектрів 2-хлор(бром)-1-арил-3-хлорпропанів (**1-6**) представлені в таблиці.

2-Хлор(бром)-1-арил-2-метил-3-хлорпропани (**1-6**) були одержані взаємодією хлоридів і бромідів арендіазонію з 2-метил-3-хлорпропеном у водно-ацетоновому середовищі (1:2) у присутності солей купруму. Виходи продуктів хлор(бром)арилування складають 20-25%. Реакція супроводжується значним смолоутворенням. Побічним процесом галогенарилування є утворення хлор- і бромаренів у кількості 20-25%. Виходячи із виходів продуктів, основна і побічна реакції є конкуруючі в даних умовах.

Таким чином, введення метильної групи у друге положення карбонового ланцюга 3-хлорпропену не впливає на регіонарність реакції галогенарилування.

Фізико-хімічні константи продуктів галогенарилування (**1-6**) одержаних реакцією аніонарилування і з використанням галогенідів арендіазонію виявились ідентичними. Так, сигнали протонів ароматичних ядер 2-хлор(бром)-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів проявились мультиплетом в області 7.37-7.13 і 7.26-6.73 м. д. Протони метильної групи, карбонового ланцюга дають синглет при 1.85-1.59 м. д. Сигнали протонів метиленових груп, зв'язаних з атомами карбону і ароматичними ядрами, проявились дублетами в областях 3.74-3.54 і 3.16-3.04 м. д.

Таблиця 1

Виходи, константи та дані ЯМР ¹H спектрів 2-хлор(бром)-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів (1-6)

№ п/п	Вихід, %	Т. кип., °C (1мм рт. ст.)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Брутто - формула	Спектр ЯМР ¹ H δ, м. д.
1	75	80-82	1.1481	1.5370	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂	7.28 – 7.21 м (5H, C ₆ H ₅); 3.56 д (2H, CH ₂ Cl); 3.10 д (2H, CH ₂ -Ph); 1.65 с (3H, CH ₃).
2	72	84-86	1.1363	1.5318	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂	7.14 – 7.02 м (4H, C ₆ H ₄); 3.55 д (2H, CH ₂ Cl); 3.06 д (2H, CH ₂ -Ph); 2.32 с (3H, п-CH ₃); 1.64 с (3H, CH ₃).
3	73	98-100	1.1921	1.5406	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ O	7.18 – 6.73 м (4H, C ₆ H ₄); 3.75 с (3H, п-CH ₃ O); 3.54 д (2H, CH ₂ Cl); 3.04 д (2H, CH ₂ -Ph); 1.63 с (3H, CH ₃).
4	69	106-108	1.3244	1.5350	C ₁₀ H ₁₂ BrCl	7.33-7.21 м (5H, C ₆ H ₅); 3.72 д (2H, CH ₂ Cl); 3.16 д (2H, CH ₂ -Ph); 1.84 (3H, CH ₃).
5	65	108-110	1.3050	1.5349	C ₁₁ H ₁₄ BrCl	7.19-7.03 м (4H, C ₆ H ₄); 3.73д (2H, CH ₂ Cl); 3.14д (2H, CH ₂ -Ph); 2.33 (3H, п-CH ₃); 1.85 с (3H, CH ₃).
6	64	110-112	1.3926	1.5390	C ₁₁ H ₁₄ BrClO	7.25-6.78 м (4H, C ₆ H ₄); 3.77 с (3H, п-CH ₃ O); 3.73 д (2H, CH ₂ Cl); 3.13 д (2H, CH ₂ -Ph); 1.85 с (3H, CH ₃).

Експериментальна частина

ІЧ спектри записані в тонкій плівці на приладі ИКС-29 (Росія). Спектри ЯМР¹H записані в ДМСО- D₆ на приладі Varian Mercury з робочою частотою 400 МГц, зовнішній стандарт – ГМДС.

2,3-дихлор-1-феніл-2-метилпропан (1)

а) До 0.12 моль 2-метил-3-хлорпропену, 0.015 моль хлориду купруму (II), 0.125 моль хлориду калію в 160 мл водно-ацетонової (1:4) суміші додавали протягом 40 хв. 0.1 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при 20+25⁰С протягом 6 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl₂. Після упарювання етеру і перегонки залишку у вакуумі одержали 1,9 г (17%) хлорбензолу і 15,2 г (75%) сполуки **1**.

Аналогічно одержали сполуки **2** і **3**.

б) До 0.12 моль 2-метил-3-хлорпропану, 0.01 моль хлориду купруму (II) в 90 мл водно-ацетонової (1:2) суміші додавали протягом 30 хв. 0.1 моль хлориду фенілдіазонію. Азот виділявся 4 год. при 20+25⁰С. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли аналогічно досліді а) і одержали 0.5 г (5%) фенолу, 3.4 г (30%) хлорбензолу і 2.8 г (25%) сполуки **1**.

Аналогічно одержали сполуки **2** і **3**.

2-бром-1-феніл-2-метил-3-хлорпропан (4)

а) До 0.12 моль 2-метил-3-хлорпропену, 0.015 моль броміду купруму (I), 0.125 моль броміду калію в 160 мл водно-ацетонової (1:4) суміші додавали протягом 60 хв. 0.1 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот

виділявся при 15+20⁰С протягом 4 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl₂. Після упарювання ефіру і перегонки залишку у вакуумі одержали 3.0 г (19%) бромбензолу і 17.1 г (69%) сполуки **4**.

Аналогічно одержали сполуки **5** і **6**.

б) До 0.12 моль 2-метил-3-хлорпропену, 0.01 моль броміду купрум(І) в 90 мл водно-ацетонової (1:2) суміші додавали протягом 30 хв. 0.1 моль броміду фенілдіазонію. Азот виділявся 3 год. при 15+20⁰С. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли аналогічно дослідю а) і одержали 0.6 г (6%) фенолу, 3.9 г (25%) бромбензолу і 3.9 г (25%) сполуки **4**.

Аналогічно одержали сполуки **5** і **6**.

РЕЗЮМЕ

Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з 2-метил-3-хлорпропеном у водно-ацетонової середовищі (1:4) у присутності хлориду (броміду) калію з виділенням азоту діазогрупи і приєднання арильної групи і аніону за місцем розриву кратного зв'язку відповідно з утворенням 2-хлор(бром)-1-арил-2-метил-3-хлорпропанів з виходами (у кількості) 57-75%. Побічним процесом до основної реакції є утворення продуктів реакції Зандмейера – хлор(бром)аренів в кількості 10-25% в розрахунку на сіль діазонію.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что тетрафторобораты арилдиазония взаимодействуют с 2-метил-3-хлорпропеном в водно-ацетоновой среде (1:4) в присутствии хлорида (бромид) калия с выделением азота диазогруппы и присоединении арильной группы и аниона по месту разрыва кратной связи соответственно с образованием 2-хлор(бром)-1-арил-2-метил-3-хлорпропанов с выходами 57-75%. Побочным процессом к основной реакции есть образование продуктов реакции Зандмейера – хлор(бром)аренов в количестве 10-25% в расчете на соль диазония.

SUMMARY

It was shown, that the interaction of arenediazonium tetrafluoroborates with 2-methyl-3-chloropropene in aqueous-acetone solution (1:4) at presence of potassium chloride (bromide) passed with elimination of nitrogen of diazo-group and adding of aryl-group and anion to double bond with formation of 2-chlorine(bromine)-1-aryl-2-methyl-3-chloropropanes with yields of 57-75%. Secondary process to the basic reaction is formation of products of Sandmeyer reaction – chloroarenes and bromoarenes in quantity of 10-25 % in recalculation on diazonium salt.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак 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. Грищук Б.Д., Горбовий П.М., Барановский В.С., Ганущак М.І. Каталитичні та некаталитичні реакції солей арендіазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів // Тези доповідей XX Української конференції з органічної хімії. - Одеса. - 2004. Т.1 - С. 42.
3. Горбовой П.М., Барановский В.С., Грищук Б.Д. Особенности реакции тиоцианатоарилрования непредельных соединений. // Тез. докл. Международной конференции „Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности”. – С.- Петербург, 2006. - С. 424.
4. Горбовий П.М., Тулайдан Г.М., Грищук Б.Д. Дослідження реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з 2-метил-3-хлорпропеном в присутності родан-групи // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія Хімія. - 2006. - Вип. 10. - С. 3-7.
5. Грищук Б.Д., Загрничук Г.Я., Горбовой П.М., Барановский В.С. Реакции тетрафтороборатов арендиазония с нидистым аллилом в присутствии роданида // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - Вып. 6. - С. 995-998.

Поступило до редакції 2.03.2007 р.