

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 547.53:311.37

Б.Д. Грищук, В.С. Барановський, П.М. Горбовий, Е.Л. Дроздова

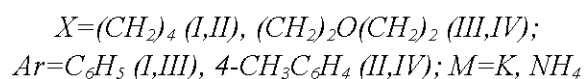
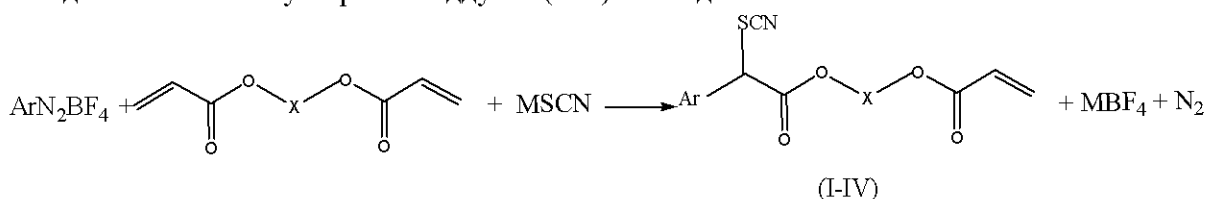
СИНТЕЗ МОНО- І БІТІОЦІАНОАРИЛЬОВАНИХ ПОХІДНИХ ДІАКРИЛАТІВ ГЛІКОЛІВ РЕАКЦІЄЮ АНІОНАРИЛЮВАННЯ

Вивчення синтетичних можливостей реакції аніонарилювання, в основному, здійснювалося в напрямку дослідження в ній різноманітних мононенасичених сполук. Змінюючи арилюючі агенти та аніони-нуклеофіли отримано значну кількість функціоналізованих 1-аніон-2-арилетанів, загальної формули $Ar-CHR-CHR^2R^3An$ [1,2].

Серед біненасичених систем в даній реакції систематично досліджені супряжені 1,3-алкадієни та їх похідні, що утворюють продукти 1,4- та 1,2-приєднання. Щодо субстратів з ізольованими кратними зв'язками, а саме діалілоксиду та діалілесульфіду [3-6] описано утворення аддуктів монохлор- і тіоціанатоарилування, а тіоціанатоарилування N-алілакриламідів відбувається з участю кратного зв'язку акриламідного фрагменту [7]. Показано, що двократне збільшення кількості діазосолей та нуклеофільного реагенту не приводить до одержання біаніонарильованих похідних і помітного зростання виходу моноаддуктів, при цьому зростають виходи продуктів реакції Зандмейєра.

В роботі [8] на основі квантово-хімічних розрахунків показано, що перешкод для вступу в реакцію тіоціанатоарилування другого кратного зв'язку немає: незважаючи на те, що введення арильного радикалу і аніону по одному зв'язку дещо інактивує інший, але даний вплив є незначним, і послаблюється по мірі віддалення даних реакційних центрів. Порівняння діалілоксиду та діакрилату тетраметиленгліколю щодо можливості утворення бітіоціанатоарильованих похідних вказує на вищу активність останнього, зумовлену перш-за-все більш суттєвим електроноакцепторним впливом на подвійний зв'язок карбонільної групи та практично повною відсутністю стеричних ефектів при переході від моноаддукту до аддукту біприєднання.

Саме тому, передбачалося, що в умовах реакції аніонарилювання діакрилати гліколів утворюватимуть продукти по двох кратних зв'язках. Дослідження показали, що при купрокаталітичному тіоціанатоарилуванні даних субстратів реакція обмежується утворенням аддуктів моноприєднання. Так, випробувані нами діакрилати тетраметиленгліколю та оксидіетиленгліколю утворюють аддукти (I-IV) з виходами 47-61% за схемою:



Реакція відбувається в водно-ацетоновому (1:2) середовищі при температурі $-10 \pm 0^\circ C$ в присутності каталітичних кількостей тетрафлуороборату купруму (II). Оптимальне співвідношення реагентів сіль діазонію : ненасичена сполука : роданід : каталізатор складає 1,2:1:1,3:0,1. Двократне збільшення співвідношення кількості діазосолей, каталізатора та аніонідного реагенту не призводить до утворення продуктів приєднання по двох кратних зв'язках.

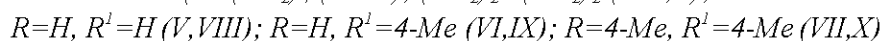
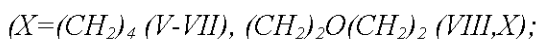
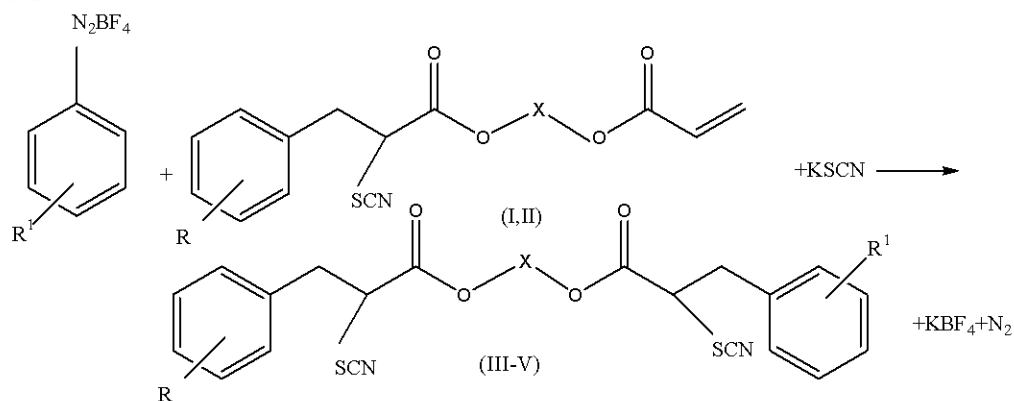
Оскільки продукти приєднання арильного радикалу і тіоціанатної групи по другому кратному зв'язку були відсутні, то метою даного дослідження було пошук умов проходження реакції тіоціанатоарилування по двох кратних зв'язках.

У літературі є приклади повторного введення в реакцію хлорарилування продуктів перетворення цієї реакції – 1-арилбутадієнів-1,3. Особливий інтерес представляє, каталізована хлоридами купруму, реакція хлоридів арендіазонію зі супряженими арилбутадієнами [9]. У цьому

випадку відбувається арилювання – заміщення кінцевого атома гідрогену в аліфатичному ланцюзі на арильний радикал діазосполуки з утворенням 1,4-діарилбутадієнів-1,3. Взаємодія 1-арилбутадієнів з хлоридами 4,4'-дифеніл-бїсдіазонїїв проходить по одній діазогрупі з утворенням продукту арилювання, друга діазогрупа реагує за схемою реакції Зандмейєра з утворенням 1-арил-4-(п-хлордифенїл)бутадієнів-1,3 [10].

Даний підхід використано нами для синтезу бітіюціанатоарильованих похідних діакрилатів гліколіїв.

Показано, що аддукти моноприєднання (I-IV) взаємодїють з тетрафлуороборатами арендіазонїю в присутності тїюціанату калїю, з утворенням естерів 2-тїюціанато-3-арилпропіонових кислот за схемою:



Реакція відбувається у водно-ацетоновому середовищі (1:3) у присутності тїюціанат-анїону і каталїзується солями купруму (II). Взаємодїя проходить при 10-15^oC і використанні 1,5-кратного надлишку солї діазонїю і роданїду калїю.

Отримані з виходами 35-48% аддукти (V-X) – бїлі кристалїчні речовини з невисокими температурами плавлення, добре кристалїзуються з метанолу або етанолу.

Виходи, константи, данї елементного аналізу, ГЧ та ЯМР¹H спектрів синтезованих речовин (I-X) представлено в табл. 1 і 2.

Будова аддуктїв (I-X) узгоджується з даними ГЧ та ЯМР¹H спектроскопїї. ГЧ спектри цих сполук мїстять смуги поглинання карбонїльної (1716-1724 см⁻¹), тїюціанатної груп (2152-2160 см⁻¹). ГЧ спектри сполук (I-V) мїстять ще валентнї (1636-1640 см⁻¹), і деформацїйнї коливання (808-812 см⁻¹, 980-984 см⁻¹) кратного зв'язку вільного акрилового фрагменту.

Спектри ЯМР¹H характеризуються сигналами протонїв ароматичних ядер 7.16-7.34 м.д. (мультиплет). Сигнали метиленових протонїв кїнцевої вїнїльної групи, що утворюють дублет дублетїв в межах 6.30-6.35 (цис-Н) і 5.91-5.97 (транс-Н) з константами спїн-спїнової взаємодїї вїдповїдно 10 Гц і 15 Гц, і метинових протонїв даної групи (дублет дублетїв з хїмїчними зсувами 6.14-6.18 м.д. і константою спїн-спїнової взаємодїї 10 Гц) спостерїгаються лише для аддуктїв моноприєднання (рис. 1). Асиметричний протон СН-групи, зв'язаної з тїюціанатною групою резонує в областї 4.46-4.51 м.д. (мультиплет). У випадку бітіюціанатоарильованих похідних вїн разом з протонами СН₂-груп, зв'язаних з ароматичним фрагментом, утворює АВХ-систему і характеризується триплетом 4.47-4.51 м.д. (рис. 2). У випадку неоднакових ароматичних замїсникїв (сполуки (VI і IX)) у спектрах спостерїгається розщеплення сигналїв цих протонїв на два триплети (4.49 і 4.45 м.д.) (рис. 3). Характеристичну ЯМР¹H спектрїв синтезованих речовин приведено у табл. 2.

Будову сполук (VI і IX) пїдтверджено зустрїчним синтезом:



Фізико-хімічні характеристики даних сполук, одержаних з аддуктів (I) і (II) виявилися ідентичними.

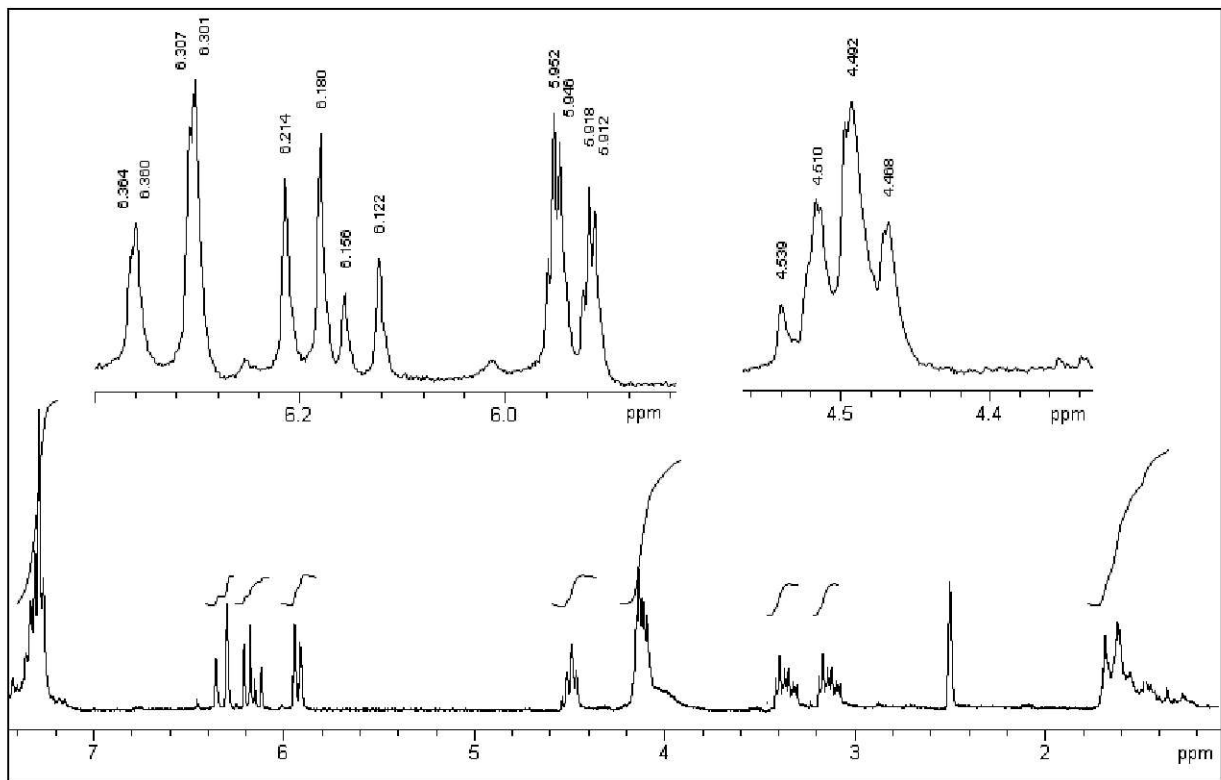


Рис. 1. ЯМР¹H спектр 1-(2-тіоціанато-3-фенілпропінілокси)-4-акрилоілоксибутану (I)

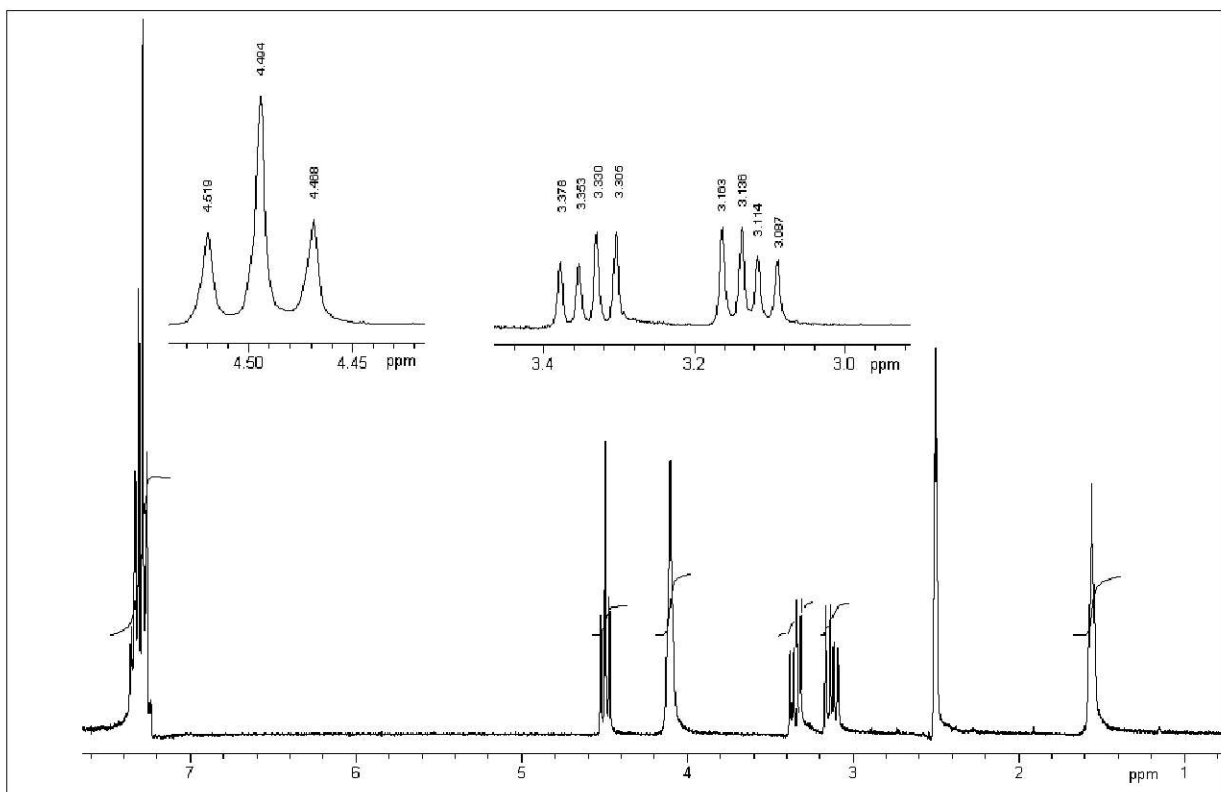


Рис. 2. ЯМР¹H спектр 1,4-біс(2-тіоціанато-3-фенілпропінілокси)бутану (V)

Таблиця 1

Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук (I-X)

№	Вихід %	n_D^{20} , або $T_{пл}^{\circ}, ^{\circ}C^*$	d_4^{20}	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
				N	S		N	S
I	61	1.4928	1.1067	4.13	9.60	$C_{17}H_{19}NO_4S$	4.20	9.62
II	56	1.4980	1.0854	3.96	9,16	$C_{18}H_{21}NO_4S$	4.03	9.23
III	59	1.5052	1.1580	3.87	9.06	$C_{17}H_{19}NO_5S$	4.01	9.18
IV	47	1.5128	1.1588	3.76	8.67	$C_{18}H_{21}NO_5S$	3.85	8.82
V	44	74	–	5.90	13.44	$C_{24}H_{24}N_2O_4S_2$	5.98	13.68
VI	36	78	–	5,66	13,16	$C_{25}H_{26}N_2O_4S_2$	5.80	13.29
VII	38	72	–	5.52	12.76	$C_{26}H_{28}N_2O_4S_2$	5.64	12.91
VIII	47	80	–	5.59	13.10	$C_{24}H_{24}N_2O_5S_2$	5.78	13.23
IX	39	69	–	5.51	12.71	$C_{25}H_{26}N_2O_5S_2$	5.62	12.86
X	45	74	–	5.40	12.42	$C_{26}H_{28}N_2O_5S_2$	5.46	12.51

* Речовини перекристалізовано з етанолу

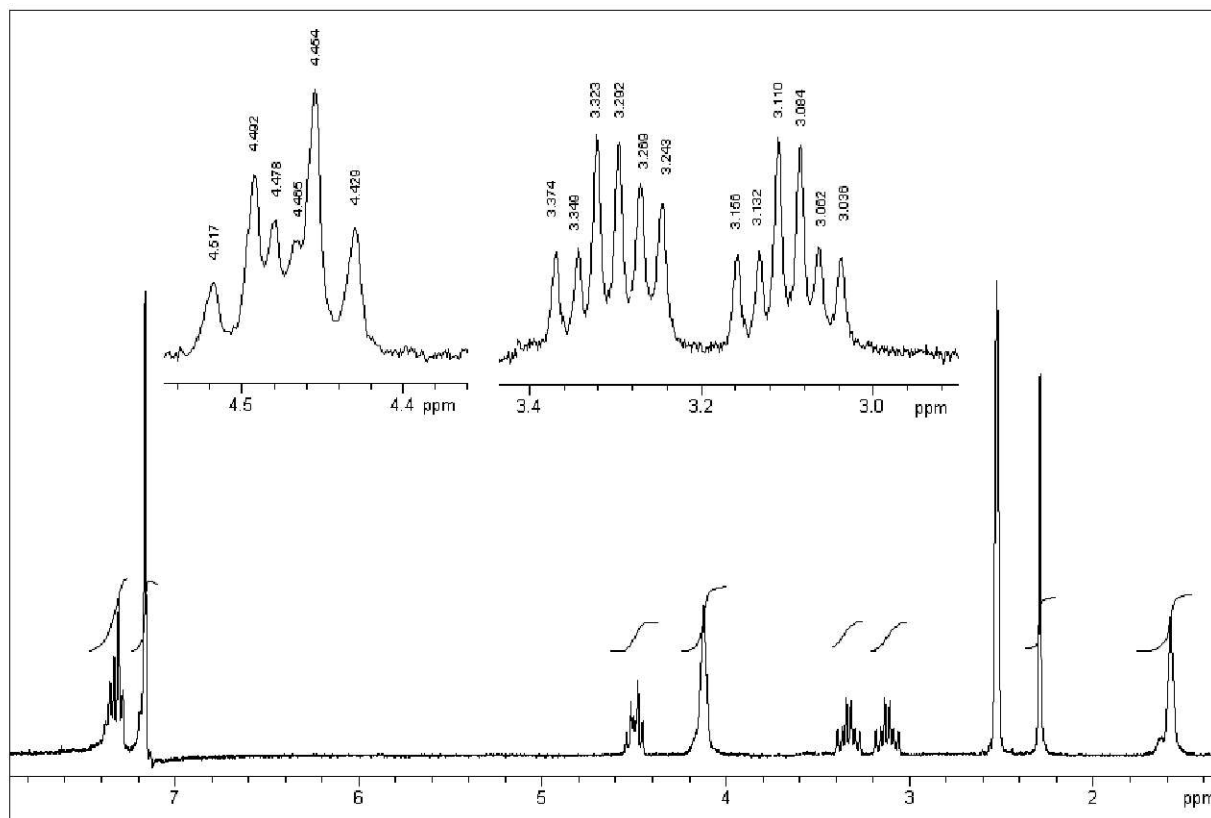


Рис. 3. ЯМР¹H спектр 1-(2-тіоціанато-3-фенілпропіонілокси)-4-(2-тіоціанато-3-п-толілпропіонілокси)бутану (VI)

Таблиця 2

Дані ІЧ та ЯМР ¹H спектрів аддуктів (I-X)

№	ІЧ спектр		Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д.
	ν (SCN), см ⁻¹	ν (C=O), см ⁻¹	
I	2156	1724	7.34-7.26 м (5H, Ph), 6.33 д.д. (J _{HH} 11 Гц) [H-цис, =CH ₂], 6.16 д.д. (J _{HH} 10 Гц) [1H, =CH-], 5.93 д.д. (J _{HH} 14 Гц) [H-транс, =CH ₂], 4.50 д.д. (J _{HH} 7 Гц) [1H, CH], 4.11 т [4H, 2(-OCH ₂)], 3.35 д.д. (J _{HH} 8 Гц), 3.13 д.д. (J _{HH} 8 Гц) [2H, CH ₂ Ph], 1,48-1,70 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]
II	2152	1724	7.36-7.26 м (4H, C ₆ H ₄), 6.35 д.д. (J _{HH} 11 Гц) [H-цис, =CH ₂], 6.18 д.д. (J _{HH} 10 Гц) [1H, =CH-], 5.97 д.д. (J _{HH} 14 Гц) [H-транс, =CH ₂], 4.51 д.д. (J _{HH} 7 Гц) [1H, CH], 4.12 т [4H, 2(-OCH ₂)], 3.35 д.д. (J _{HH} 8 Гц), 3.12 д.д. (J _{HH} 8 Гц) [2H, CH ₂ -C ₆ H ₄], 2,35 с [3H, п-CH ₃ -C ₆ H ₄], 1,46-1,72 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]
III	2156	1724	7.30-7.20 м (5H, Ph), 6.30 д.д. (J _{HH} 10 Гц) [H-цис, =CH ₂], 6.14 д.д. (J _{HH} 10 Гц) [1H, =CH-], 5.93 д.д. (J _{HH} 15 Гц) [H-транс, =CH ₂], 4.50-4.44 м [1H, CH], 4.20 т [4H, 2(-OCH ₂)], 3.48 д.д. (J _{HH} =2Гц) [4H, (-CH ₂ -O-CH ₂)], 3.33 д.д. (J _{HH} 7 Гц), 3.10 д.д. (J _{HH} 7 Гц) [2H, CH ₂ Ph].
IV	2152	1720	7.24-7.08 м (4H, C ₆ H ₄), 6.32 д.д. (J _{HH} 10 Гц) [H-цис, =CH ₂], 6.16 д.д. (J _{HH} 10 Гц) [1H, =CH-], 5.92 д.д. (J _{HH} 15 Гц) [H-транс, =CH ₂], 4.50-4.44 м [1H, CH], 4.23 т [4H, 2(-OCH ₂)], 3.46 д.д. (J _{HH} =2Гц) [4H, (-CH ₂ -O-CH ₂)], 3.33 д.д. (J _{HH} 7 Гц), 3.12 д.д. (J _{HH} 7 Гц) [2H, -CH ₂ -C ₆ H ₄], 2,37 с [3H, п-CH ₃ -C ₆ H ₄].
V	2156	1724	7.36-7.27 м (10H, 2Ph); 4.50 т (J _{AB} 14 Гц) [2H, 2CH]; 4.11 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.35 д.д. (J _{AX} 8 Гц), 3.13 д.д. (J _{BX} 7 Гц) [4H, 2CH ₂ Ph]; 1,53-1,61 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]
VI	2156	1724	7.36-7.26 м (5H, Ph); 7.17-7.11 м (4H, C ₆ H ₄); 4.49 т, 4.45 т [2H, 2CH]; 4.10 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.37-3.24 м, 3.16-3.04 м [4H, (CH ₂ -C ₆ H ₄ , CH ₂ Ph)]; 2.27 с [3H, п-CH ₃ -C ₆ H ₄]; 1.52-1.60 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]
VII	2156	1720	7.19-7.12 м (8H, 2C ₆ H ₄); 4.50 т (J _{AB} 14 Гц) [1H, CH]; 4.10 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.35 д.д. (J _{AX} 8 Гц), 3.14 д.д. (J _{BX} 7 Гц) [4H, 2(-CH ₂ -C ₆ H ₄)]; 2.27 с [6H, 2(п-CH ₃ -C ₆ H ₄)]; 1.52-1.61 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]
VIII	2152	1716	7.34-7.24 м (10H, 2Ph); 4.47 т (J _{AB} 14 Гц) [2H, 2CH]; 4.22 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.49 д.д. [4H, (-CH ₂ -O-CH ₂)]; 3.34 д.д. (J _{AX} 8 Гц), 3.10 д.д. (J _{BX} 7 Гц) [4H, 2CH ₂ Ph].
IX	2152	1716	7.39-7.30 м (5H, Ph); 7.22-7.14 м (4H, C ₆ H ₄); 4.52 т, 4.47 т [2H, 2CH]; 4.22 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.48 д.д. [4H, (-CH ₂ -O-CH ₂)]; 3.39-3.27 м, 3.17-3.07 м [4H, (CH ₂ -C ₆ H ₄ , CH ₂ Ph)]; 2.26 с [3H, п-CH ₃ -C ₆ H ₄]
X	2156	1720	7.21-7.13 м (8H, 2C ₆ H ₄); 4.48 т (J _{AB} 14 Гц) [1H, CH]; 4.21 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.48 д.д. [4H, (-CH ₂ -O-CH ₂)]; 3.33 д.д. (J _{AX} 8 Гц), 3.11 д.д. (J _{BX} 7 Гц) [4H, 2(-CH ₂ -C ₆ H ₄)]; 2.27 с [6H, 2(п-CH ₃ -C ₆ H ₄)].

Таким чином, на основі одержаних даних можна стверджувати, що тіоціанатоарилування діакрилатів гліколів проходить поетапно: спочатку по одному кратному зв'язку, а далі – по другому, що дозволяє здійснювати цілеспрямований синтез моно- і бітіоціанатоарилуваних аддуктів.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (I-IV) записані у тонкій плівці, а аддуктів (V-X) - у вазеліновому маслі на спектрофотометрі SPECORD M80. Спектри ЯМР¹H зняті в ДМСО-d₆ на приладі Varian Gemini, робоча частота 300 МГц, внутрішній стандарт – ГМДС.

Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТІХХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент: гексан – хлороформ - діетиловий етер, 7:5:2) та методом високоефективної рідинної хроматографії.

Хроматографічний аналіз сумішей проводили на рідинному хроматографі Міліхром-4 з УФ-детектором на колонії розміром 80×2 мм, наповненій силікагелем Сепарон SC x RP – S супер C₁₈ (середній розмір зерна 5 мкм). Детекцію проводили при 5 довжинах хвиль: 220, 230, 254, 274, 284. Елюент – ізопропанол : вода : ацетонітрил = 6 : 11 : 33. Час вимірювання – 0.02 с, масштаб реєстрації – 10. Об'єм регенерації: 150 мкл, об'єм буфера – 20 мкл, об'єм проби – 5 мкл, витрата елюенту 30 мкл/хв.

Знайдені і вираховані значення MR_D для сполук (I-V) знаходяться в межах норми. Дані елементного аналізу відповідають брутто-формулам .

1-(2-тіоціанато-3-фенілпропінілокси)-4-акрилоїлоксибутан (I)

До 0.10 моль діакрилату тетраметиленгліколю, 0.01 моль тетрафлуороборату купруму (III) і 0.13 моль роданіду амонію в 200 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали протягом 60 хв. 0.12 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при -5 ÷ -10⁰С протягом 2 годин. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 250 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки ефіру залишок хроматографували на колонії з Al₂O₃ (елюент – гексан : хлороформ : діетиловий етер 7:5:2). Після упарювання елюенту й очищення від слідів розчинників за допомогою продувки газоподібним аргеном отримано 24.2 г (61%) речовини (I) (MR_D (знайдено – 87.52, обчислено – 88.07); n_D²⁰=1.4928; ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 2156 (SCN); 1724 (C=O); знайдено %: N 4.13, S 9.60; C₁₇H₁₉NO₄S; обчислено %: N 4.20, S 9.62) і 3.8 г (9.6%) ізотіоціанатобензолу.

Аналогічно одержано сполуку II, а на основі діакрилату оксидіетиленгліколю – III і IV.

1,4-біс(2-тіоціанато-3-фенілпропінілокси)бутан (V)

До 0.03 моль 1-(2-тіоціанато-3-фенілпропінілокси)-4-акрилоїлоксибутану (I), 0.003 моль тетрафлуороборату купруму (III) і 0.045 моль роданіду калію в 150 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали на протязі 60 хв. 0.045 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Виділення азоту активно відбувалось при +10÷+15⁰С протягом 60 хв. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 100 мл діетилового етеру, екстракт промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки ефіру залишок хроматографували на колонії з Al₂O₃ (елюент – гексан : хлороформ 3:1). Одержали 6.1 г (44%) в'язкого масла, яке при стоянні викристалізувалось. Після його двократної перекристалізації з етанолу отримано 4.3 г сполуки (V) з T_{пл}⁰=74-75⁰С. ІЧ спектр (ν, см⁻¹): 2156 (SCN); 1724 (C=O). Знайдено, %: N 5.90, S 13.44. C₂₄H₂₄N₂O₄S₂. Обчислено, %: N 5.98, S 13.68.

Таким же способом одержано сполуки VI і VII, а на основі діакрилату оксидіетиленгліколю VIII-X.

РЕЗЮМЕ

Знайдено умови синтезу продуктів тіоціанатоарилування діакрилатів тетраметилен- та оксидіетиленгліколів за участю як одного – 1-(2-тіоціанато-3-арилпропінілокси)-4-акрилоїлоксибутанів та 1-(2-тіоціанато-3-арилпропінілокси)-2-акрилоїлоксиетоксиетанів, так і двох кратних зв'язків - 1,4-біс(2-тіоціанато-3-арилпропінілокси)бутанів та 1-[2-(2-тіоціанато-3-арилпропінілокси)етокси]-2-(2-тіоціанато-3-арилпропінілокси)етанів. Встановлено, що реакція тіоціанатоарилування таких біненасичених систем в водно-ацетоновому середовищі обмежується стадією утворення моноаддуктів.

РЕЗЮМЕ

Найдены условия синтеза продуктов тиоцианатоарилуования диакрилатов тетраметилен- и оксидиэтиленгликолей с участием как одного – 1-(2-тиоцианато-3-арилпропионилокси)-4-акрилоилоксибутанов и 1-(2-тиоцианато-3-арилпропионилокси)-2-акрилоилоксиэтоксигтанов, так и двух кратных связей - 1,4-бис(2-тиоцианато-3-арилпропионилокси)бутанов и 1-[2-(2-тиоцианато-3-арилпропионилокси)этоксиг]-2-(2-тиоцианато-3-арилпропионилокси)этанов. Установлено, что реакция тиоцианатоарилуования таких непредельных систем в водно-ацетоновой среде ограничивается стадией образования моноаддуктов.

SUMMARY

The conditions of synthesis of products of thiocyanatoarylation of diacrylates of tetramethylene and oxydiethylenglycoles including as one - 1-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)-4-acryloiloxybutanes and 1-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)-4-acryloyloxyethoxyethanes, and two unsaturated bonds - 1,4-bis(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)butanes and 1-[2-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)ethoxy]-2-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)ethanes are found. It is established, that the thiocyanatoarylation of such unsaturated systems in aqueous-acetonic solution limits by stage of formation of monoadducts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов // Усп. химии. 1994. Т. 63. № 3. С. 269-279.
2. Ганущак М., Обушак М. Каталітичні реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками // Праці наукового товариства ім. Шевченка. 1997. Т. 1. С. 224-235.
3. Горбовой П.М., Загричук Г.Я., Грищук Б.Д. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила. // Ж. общ. химии. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 809-811.
4. Карпьяк В.В., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. Хлорарилрование аллилового спирта и его эфиров // Ж. орг. химии. 1994. Т. 30. Вып. 11. С. 1608-1615.
5. Грищук Б.Д., Климяк С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-аліл(тіо)пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей. // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. 1999. Вип. 3. С. 3-7.
6. Загричук Г.Я., Барановський В.С. Дослідження реакції аніонарилювання діалілоксиду і діалілсульфіду. // Тези доп. XVIII Української конференції з органічної хімії. Дніпропетровськ, 1998. С. 361.
7. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид-аниона. // Ж. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 2. С. 283-285.
8. Горбовий П.М., Барановський В.С., Грищук Б.Д. Квантово-хімічне дослідження реакції тіоціанатоарилування діалілоксиду та тетраметилендіакрилату. // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. 2000. Вип. 4. С. 15-18.
9. Домбровский А.В., Ганущак Н.И. Синтез некоторых 1,4-диарилбутадиенов прямым арилированием α -арилбутадиенов хлоридами арилдиазония // Ж. орг. химии. 1961. Т. 31. Вып. 6 С. 1896-1901.
10. Ганущак М.І., Венгржановський В.А., Думанський А.М., Домбровський А.В. Про взаємодію хлориду дифеніл-п,п'-бісдіазонію з 1-арилбутадієнами-1,3 // Доп. АН УРСР. 1969. С. 517-519.

Поступило до Редакції 30.11.2000 р.

І.Н. Чернюк, В.Є. Придан, П.І. Ягодинець

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

УДК 547.7.71.8:574.832.1

СИНТЕЗ І ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОХІДНИХ 7-ГАЛОГЕНО-9-ФЕНІЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОАКРИДИНІВ

З метою вивчення впливу будови тетрагідроакридинового скелету, в положенні 7 якого знаходяться атоми хлору або бром у в положенні 9 – фенільне ядро, на спектри поглинання ціанінових барвників, нами за методом [1, 2] були одержані перхлорати четвертинних солей (IV а, б).

Послідовність перетворень виглядала таким чином: 2-аміно-5-хлор(бром)бензофенони (I а, б) кип'ятили з циклогексаном в льодовій оцтовій кислоті в присутності концентрованої сірчаної