

УДК 547.53:311.37

## ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ АРИЛДІАЗОНІЮ З МАЛЕЇНОВОЮ І ФУМАРОВОЮ КИСЛОТАМИ В УМОВАХ РЕАКЦІЙ МЕЄРВЕЙНА І АНІОНАРИЛЮВАННЯ

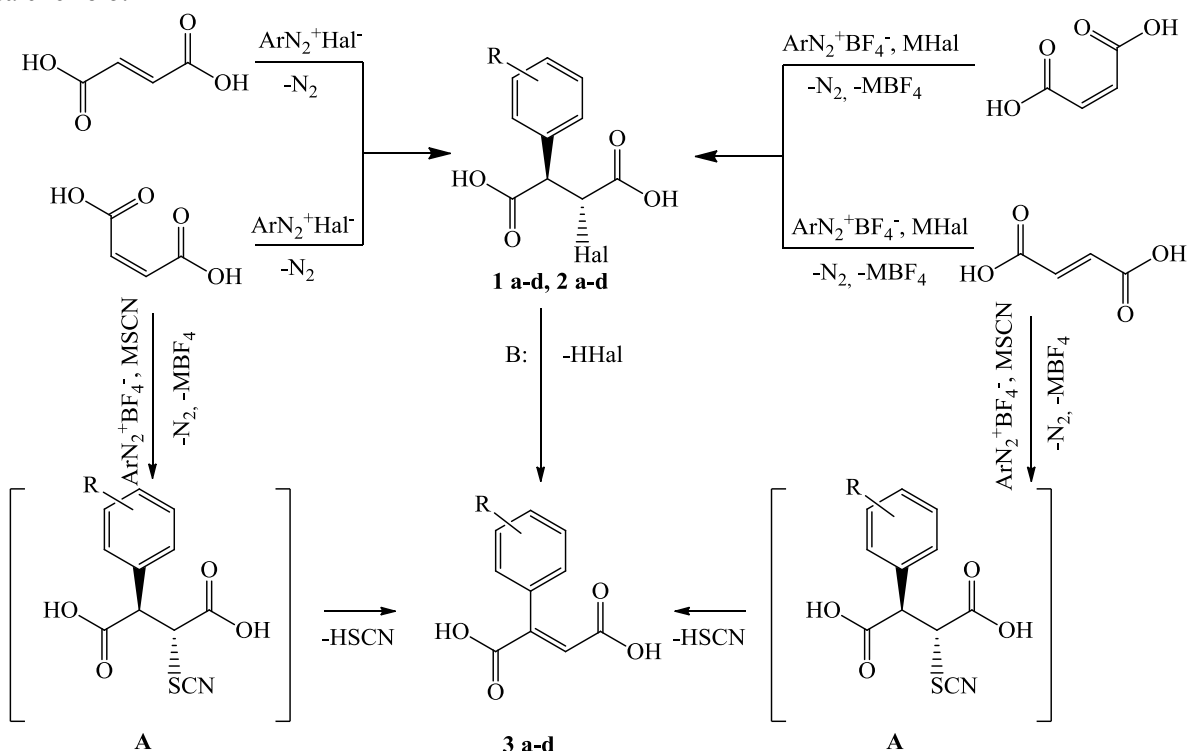
Значний інтерес як в синтетичному, так і теоретичному плані представляє введення в реакцію аніонарилювання ненасичених дикарбонових кислот та їх похідних, які на сьогоднішній день епізодично вивчені лише в реакції Меєрвейна [1, 2].

Зокрема, в роботах Х.С. Рондестведта [3-5] та К. Матхура [6, 7] досліджено взаємодію хлоридів арилдіазонію з малеїновою кислотою, а також її естерами, динітрилом та імідом. Встановлено, що при рН середовища 3-4 утворюються продукти арилювання малеїнової кислоти з одночасним декарбоксилюванням однієї COOH-групи – арилзаміщені коричні кислоти, а при рН ~1-2 – продукти хлороарилування – 3-арил-2-хлоробутандіові кислоти. У випадку естерів малеїнової кислоти та малеїдинітрилу виділені лише продукти арилювання з виходами не більше 50% [55, 56], а малеїнімід в умовах реакції Меєрвейна утворює 3-арил-1*H*-пірол-2,5-діони (25-55%), тобто арилювання відбувається без розкриття циклу [7].

Оскільки реакція аніонарилювання дозволяє модифікувати кратний зв'язок ненасиченого субстрату за рахунок регіоселективного введення арильного фрагменту та аніона, тому, з метою вивчення впливу карбоксильних груп на активацію подвійного зв'язку в молекулах ненасичених сполук, нами в реакціях Меєрвейна і аніонарилювання досліджені малеїнова і фумарова кислоти.

Встановлено, що галогеніди арилдіазонію взаємодіють з малеїновою і фумаровою кислотами у водно-ацетоновому (1:2) середовищі з виділенням азоту діазогрупи і утворенням продуктів хлор(бром)арилування – 3-арил-2-хлор(бромо)бутандіових кислот **1 a-d**, **2 a-d**. Тетрафлуороборати арилдіазонію в умовах реакції тіоціанатоарилування утворюють продукти арилювання – 2-арил-2-бутендіові кислоти **3 a-d** за схемою:

за схемою:



**1-3:** Hal = Cl (**1**), (Br (**2**); R=H (**a**), 4-Me (**b**), 4-MeO (**c**), 4-Br (**d**))

Хлорарилування малеїнової і фумарової кислот проходить при температурі 15-20<sup>0</sup>С, а бромарилування – при -5÷10<sup>0</sup>С відповідно у присутності каталізаторів – купрум (II) хлориду або купрум (II) бромиду. Виходи продуктів хлор(бром)арилування – 3-арил-2-хлор(бромо)бутандіових кислот **1 a-d**, **2 a-d** є вищими у випадку фумарової кислоти і складають 58-74%.

Сполуки **1 a-d**, **2 a-d** з нижчими на 5-15% виходами також одержані за умов використання як арилюючих реагентів тетрафлуороборатів арилдіазонію у присутності натрій (калій) галогенідів.

Конкуруючим процесом до хлор- і бромарилування малеїнової і фумарової кислот є утворення продуктів реакції Зандмейера – хлор- та бромаренів в кількості до 25%.

Встановлено, що оптимальне співвідношення ароматична сіль діазонію : ненасичена кислота : каталізатор : натрій хлорид(калій бромід) складає 1.0 : 1.0 : 0.1 : 1.2.

В знайдених нами умовах, всупереч даним роботи [5], не спостерігається процесів елімінування галогеноводнів та декарбоксилювання однієї СООН-групи, що узгоджується з даними елементного аналізу, ІЧ та мас-спектрів сполук **1 a-d**, **2 a-d**.

Утворення продуктів арилування в умовах реакції тіоціанатоарилування можна пояснити наступним чином. На наш погляд, інтермедіатом реакції є нестійкий продукт тіоціанатоарилування (А), стабілізація якого проходить в результаті елімінування гідрогентіоціанату.

Ця реакція відбувається при  $-28 \div -18^\circ\text{C}$ , у присутності каталізатора – купрум (II) тетрафлуороборату. Виходи продуктів арилування в досліджених умовах становлять 50-67% в розрахунку на ненасичену сполуку. Побічним процесом є утворення продуктів реакції Зандмейера – суміші ізо- та тіоціанатоаренів в кількості 10 – 20%.

3-Арил-2-хлоро(бромо)бутандіові кислоти **1 a-d**, **2 a-d** і 2-арил-2-бутендіові кислоти **3 a-d** – безбарвні кристалічні речовини, з температурами плавлення  $113-248^\circ\text{C}$ , нерозчинні у воді, добре розчинні у метанолі, етанолі і ацетоні.

Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук **1 a-d**, **2 a-d**, **3 a-d** подані в табл. 1.

Структура синтезованих сполук **1 a-d** – **3 a-d** узгоджується з даними ІЧ та ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів (табл. 2). Зокрема, в ІЧ спектрах кислот **1-3** містяться характеристичні смуги поглинання карбонільної ( $1736-1696\text{ cm}^{-1}$ ) групи. Широки смуги з максимумами в ділянці  $3448-3416\text{ cm}^{-1}$  вказують на наявність в структурі сполук **1-3** гідроксогруп, зв'язаних між собою водневими зв'язками, а прояв двох максимумів в ділянці характеристичних частот карбонільної групи – на несиметричність молекули за рахунок приєднання арильного фрагменту та атома галогену. ІЧ спектри 2-арил-2-бутендіових кислот **3a-d** містять смуги поглинання карбонільних ( $1732-1724$  і  $1720-1696\text{ cm}^{-1}$ ) груп та кратного карбон-карбонового зв'язку ( $\nu_{\text{C=C}}$  при  $1628-1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{C=C}}$  при  $868-860\text{ cm}^{-1}$ ).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигнали протонів ароматичних ядер проявились мультиплетами або дублетами в ділянці 7.57-6.90 м.ч. Протони ОН-груп карбоксильних фрагментів резонують в ділянці слабого поля ( $13.32-12.95$  м.ч). Протони метинових груп, зв'язаних з атомом галогену, утворюють дублет при 4.81-4.69 м.ч. з константами спіні-спінової взаємодії 11.6-10.8 Гц. Протони СН-груп, зв'язаних з ароматичними ядрами утворюють дублет при 4.08-3.95 м.ч. з константами спіні-спінової взаємодії 10.8-12.0 Гц.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектри синтезованих речовин **3 a-d** характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер (7.49-6.87 м.ч.), протонів ОН-груп карбоксильних фрагментів (7.52-7.11 м.ч) та протона метинової групи (6.14-6.10 м.ч).

Продукти галогенарилування малеїнової та фумарової кислот – 3-арил-2-хлоро(бромо)бутандіові кислоти, теоретично повинні утворюватись у вигляді суміші *еритро*- і *трео*-діастереомерів, проте дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів не дозволяють їх ідентифікувати.

Таблиця 1

**Виходи, константи і дані елементного аналізу 3-арил-2-хлоро(бромо)бутандіових кислот 1 a-d, 2 a-d та 2-арил-2-бутендіових кислот 3 a-d**

№	Вихід, % <sup>a</sup>		<i>T.пл.</i> , °C <sup>b</sup>	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
	А	Б		С	Н	Hal		С	Н	Hal
<b>1 a</b>	61 (53)	54 (50)	231-232	52.62	4.08	15.59	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Cl	52.53	3.97	15.51
<b>1 b</b>	66 (57)	59 (54)	244-245	54.54	4.69	14.72	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Cl	54.45	4.57	14.61
<b>1 c</b>	58 (55)	50 (47)	218-219	51.18	4.37	13.80	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> Cl	51.08	4.29	13.71
<b>1 d</b>	68 (59)	60 (53)	219-220	39.18	2.74	37.71 <sup>c</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> BrO <sub>4</sub> Cl	39.06	2.62	37.51 <sup>c</sup>
<b>2 a</b>	69 (55)	58 (49)	216-217	44.09	3.44	29.37	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Br	43.98	3.32	29.26
<b>2 b</b>	74 (56)	62 (54)	232-233	46.13	3.95	27.93	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Br	46.02	3.86	27.83
<b>2 c</b>	62 (50)	54 (49)	233-234	43.71	3.78	26.45	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> Br	43.59	3.66	26.36
<b>2 d</b>	70 (63)	64 (57)	246-248	34.02	2.33	45.57	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	34.12	2.29	45.40
<b>3 a</b>		58 (54)	144	62.39	4.27		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	62.50	4.20	
<b>3 b</b>		62 (50)	113	63.95	4.76		C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	64.07	4.89	
<b>3 c</b>		55 (52)	163	59.57	4.41		C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	59.46	4.54	
<b>3 d</b>		67 (58)	167	44.19	2.52		C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>4</sub>	44.31	2.60	

*Примітка:* <sup>a</sup> – А – в умовах реакції Меєрвейна, Б – в умовах реакції аніонарилування; в дужках вказаний вихід для малеїнової кислоти;

<sup>b</sup> – Речовини перекристалізовані з дихлорометану;

<sup>c</sup> – Для сполуки 1 d вказано загальний вміст Cl і Br.

Дані ІЧ та ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 3-арил-2-хлоро(бромо)бутандіових кислот **1 a-d**, **2 a-d**, **3 a-d**

№	ІЧ спектр $\nu$ (C=O), $\text{cm}^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.ч.
<b>1 a</b>	1728, 1712	13.32 ш.с, 13.13 ш.с (2H, COOH); 7.42-7.28 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.81 д ( $J_{\text{HH}}$ 10,8 Гц) (1H, CH(Cl)); 4.02 д ( $J_{\text{HH}}$ 10,8 Гц) (1H, CH-Ph).
<b>1 b</b>	1724, 1704	13.27 ш.с, 13.06 ш.с (2H, COOH); 7.24 д, 7.15 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.76 д ( $J_{\text{HH}}$ 10,8 Гц) (1H, CH(Cl)); 3.96 д ( $J_{\text{HH}}$ 10,8 Гц) (1H, CH- $\text{C}_6\text{H}_4$ -); 2.27 с (3H, $\text{CH}_3$ ).
<b>1 c</b>	1732, 1716	13.25 ш.с, 13.01 ш.с (2H, COOH); 7.28 д, 6.90 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.74 д ( $J_{\text{HH}}$ 10,8 Гц) (1H, CH(Cl)); 3.95 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,2 Гц) (1H, CH- $\text{C}_6\text{H}_4$ -); 3.73 с (3H, $\text{CH}_3\text{O}$ ).
<b>1 d</b>	1728, 1708	13.28 ш.с (2H, COOH); 7.57 д, 7.35 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.77 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,6 Гц) (1H, CH(Cl)); 4.02 д ( $J_{\text{HH}}$ 12,0 Гц) (1H, CH- $\text{C}_6\text{H}_4$ -).
<b>2 a</b>	1728, 1712	13.16 ш.с, 13.13 ш.с (2H, COOH); 7.37-7.33 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.78 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,6 Гц) (1H, CH(Br)); 4.08 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,2 Гц) (1H, CH-Ph).
<b>2 b</b>	1724, 1704	13.15 ш.с, 13.05 ш.с (2H, COOH); 7.24 д, 7.15 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.72 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,6 Гц) (1H, CH(Br)); 4.02 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,6 Гц) (1H, CH- $\text{C}_6\text{H}_4$ -); 2.26 с (3H, $\text{CH}_3$ ).
<b>2 c</b>	1732, 1712	13.22 ш.с, 12.95 ш.с (2H, COOH); 7.28 д, 6.90 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.69 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,6 Гц) (1H, CH(Br)); 4.00 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,6 Гц) (1H, CH- $\text{C}_6\text{H}_4$ -); 3.73 с (3H, $\text{CH}_3\text{O}$ ).
<b>2 d</b>	1732, 1708	13.30 ш.с (2H, COOH); 7.60 д, 7.41 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.80 д ( $J_{\text{HH}}$ 11,2 Гц) (1H, CH(Br)); 4.06 д ( $J_{\text{HH}}$ 12,2 Гц) (1H, CH- $\text{C}_6\text{H}_4$ -).
<b>3 a</b>	1728, 1712	7.11 ш.с (2H, COOH); 7.35-7.26 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.12 с (1H, =CH)
<b>3 b</b>	1724, 1704	7.52 ш.с (2H, COOH); 7.12 с (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.14 с (1H, =CH); 2.26 с (3H, $n\text{-CH}_3$ )
<b>3 c</b>	1736, 1720	7.13 ш.с (2H, COOH); 7.29 д, 6.87 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.10 с (1H, =CH); 3.75 с (3H, $n\text{-CH}_3\text{O}$ )
<b>3 d</b>	1728, 1696	7.11 ш.с (2H, COOH); 7.49 д, 7.26 д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.14 с (1H, =CH)

Одержані нами експериментальні дані дозволяють запропонувати новий зручний метод синтезу 3-арил-2-галогенобутандіових кислот на основі малеїнової або фумарової кислоти з використанням як арилуючих реагентів галогенідів і тетрафлуороборатів арилдіазонію. На користь перспективності даного методу вказує ряд факторів, а саме: доступність вихідних реагентів для синтезу (солей арилдіазонію та малеїнової(фумарової) кислот), м'який температурний режим і недовготривалість реакції, зменшення кількості стадій процесу та спрощення умов виділення цільового продукту з реакційної суміші.

Таким чином, особливістю реакційної здатності малеїнової і фумарової кислот в умовах реакцій Меєрвейна і галогеноарилування є те, що з усіх можливих напрямків, домінуючим є процес утворення аніонарильованих похідних, які мають ідентичну структуру. Тобто, незважаючи на різну просторову конфігурацію вихідних ненасичених кислот, в процесі реакції утворюються однакові продукти, що свідчить про *транс*-приєднання арильного радикалу і атома галогену до подвійного карбон-карбонового зв'язку. У випадку малеїнової кислоти трансформація структури субстрату відбувається на стадії арилалкільного радикалу, що є проміжним інтермедіатом реакцій Меєрвейна і аніонарилювання [9, 10].

#### Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук **1 a-d**, **2 a-d**, **3 a-d** записані у вигляді таблеток з KBr на спектрометрі SPECORD M80 в діапазоні 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  отримані в  $\text{DMSO-d}_6$  та  $\text{DMSO-d}_6+\text{CCl}_4$  на приладі Varian Mercury (400 МГц), зовнішній стандарт – ТМС. Мас-спектри зареєстровані на хромато-мас-спектрометрі Agilent 6850/5973 N. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинах Silufol UV-254 (елюент бензол : дихлорометан : ацетон (4:3:1)).

#### 3-Феніл-2-хлоробутандіова кислота **1 a**

До 7.8 г (0.067 моль) фумарової кислоти, 1.3 г (0.0075 моль) дигідрату купрум (II) хлориду у 100 мл водно-ацетонового (1:2) розчину додавали впродовж 45 хв. розчин, що містив 0.08 моль хлориду фенілдіазонію. Азот виділявся при  $17 \div 20^\circ\text{C}$  впродовж 3 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 70 мл дихлорометану, витяжки промивали водою. Після упарювання дихлорометану залишок витримували при  $-25^\circ\text{C}$  впродовж доби в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізовували з дихлорометану і одержали 9.2 г (61%) сполуки **1 a** у вигляді безбарвних кристалів з  $T_{\text{пл.}} = 231\text{-}232^\circ\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1728, 1712 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.32 ш.с, 13.13 ш.с (2H, COOH); 7.42-7.28 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.81 д ( $J_{\text{HH}}$  10,8 Гц) (1H, CH(Cl)); 4.02 д ( $J_{\text{HH}}$  10,8 Гц) (1H, CH-Ph). Знайдено, %: C 52.62, H 4.08, Cl 15.59.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}$ . Обчислено, %: C 52.53, H 3.97, Cl 15.51.

Аналогічно проводили синтези з використанням тетрафлуороборатів арилдіазонію та натрій хлориду (калій броміду). Синтез сполук **1 b-d** і **2 a-d** проводили за аналогічними сполуці **1 a** методиками.

#### 3-(4-Метилфеніл)-2-хлоробутандіова кислота **1 b**

Вихід – 66%, безбарвні кристали з  $T_{\text{пл.}} = 244\text{-}245^\circ\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1724, 1704 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.27 ш.с, 13.06 ш.с (2H, COOH); 7.24 д, 7.15 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.76 д ( $J_{\text{HH}}$  10,8 Гц) (1H, CH(Cl)); 3.96 д ( $J_{\text{HH}}$  10,8 Гц) (1H, CH- $\text{C}_6\text{H}_4$ -); 2.27 с (3H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: C 54.54, H 4.69, Cl 14.72.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ . Обчислено, %: C 54.45, H 4.57, Cl 14.61.

**3-(4-Метоксифеніл)-2-хлоробутандіова кислота 1 с**

Вихід – 58%, безбарвні кристали з  $T_{пл.} = 218-219^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1734, 1718 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.25 ш.с, 13.01 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.28 д, 6.90 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.74 д ( $J_{\text{HH}}$  10,8 Гц) (1H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ); 3.95 д ( $J_{\text{HH}}$  11,2 Гц) (1H,  $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.73 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ). Знайдено, %: С 51.18, Н 4.37, Cl 13.80.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$ . Обчислено, %: С 51.08, Н 4.29, Cl 13.41.

**3-(4-Бромфеніл)-2-хлоробутандіова кислота 1 d**

Вихід – 68%, світло-жовті кристали з  $T_{пл.} = 219-220^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1728, 1706 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.28 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.57 д, 7.35 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.77 д ( $J_{\text{HH}}$  11.6 Гц) (1H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ); 4.02 д ( $J_{\text{HH}}$  12,0 Гц) (1H,  $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: С 39.18, Н 2.74, Cl 11.62, Br 26.09.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrO}_4\text{Cl}$ . Обчислено, %: С 39.06, Н 2.62, Cl 11.53, Br 25.98.

**2-Бromo-3-фенілбутиандіова кислота 2 a**

До 7.8 г (0.067 моль) фумарової кислоти, 1.1 г (0.0075 моль) купрум (I) броміду у 120 мл водно-ацетонового (1:2) розчину додавали впродовж 1 год. Розчин, що містив 0.08 моль фенілдіазоній броміду. Азот виділявся при  $5 \div 10^{\circ}\text{C}$  впродовж 3 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 70 мл дихлорометану, витяжки промивали водою. Після упарювання екстрагенту залишок витримували при  $-25^{\circ}\text{C}$  впродовж доби в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізували з дихлорометану і одержали 11.5 г (69%) сполуки **2 a** у вигляді безбарвних кристалів з  $T_{пл.} = 216-217^{\circ}\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1726, 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.16 ш.с, 13.13 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.37-7.33 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.78 д ( $J_{\text{HH}}$  11,6 Гц) (1H,  $\text{CH}(\text{Br})$ ); 4.08 д ( $J_{\text{HH}}$  11,2 Гц) (1H,  $\text{CH}-\text{Ph}$ ). Знайдено, %: С 44.09, Н 3.44, Br 29.37.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$ . Обчислено, %: С 43.98, Н 3.32, Br 29.26.

**2-Бromo-3-(4-метилфеніл)бутиандіова кислота 2 b**

Вихід – 74%, безбарвні кристали з  $T_{пл.} = 232-233^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1722, 1702 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.15 ш.с, 13.05 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.24 д, 7.15 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.72 д ( $J_{\text{HH}}$  11,6 Гц) (1H,  $\text{CH}(\text{Br})$ ); 4.02 д ( $J_{\text{HH}}$  11,6 Гц) (1H,  $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2.26 с (3H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: С 46.13, Н 3.95, Br 27.93.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$ . Обчислено, %: С 46.02, Н 3.86, Br 27.83.

**2-Бromo-3-(4-метоксифеніл)бутиандіова кислота 2 с**

Вихід – 62%, світло-жовті кристали з  $T_{пл.} = 233-234^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1730, 1714 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.22 ш.с, 12.95 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.28 д, 6.90 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.69 д ( $J_{\text{HH}}$  11,6 Гц) (1H,  $\text{CH}(\text{Br})$ ); 4.00 д ( $J_{\text{HH}}$  11,6 Гц) (1H,  $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.73 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ). Знайдено, %: С 43.71, Н 3.78, Br 26.45.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br}$ . Обчислено, %: С 43.59, Н 3.66, Br 26.36.

**2-Бromo-3-(4-бромфеніл)бутиандіова кислота 2 d**

Вихід – 70%, світло-жовті кристали з  $T_{пл.} = 246-248^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1732, 1708 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.30 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.60 д, 7.41 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.80 д ( $J_{\text{HH}}$  11.2 Гц) (1H,  $\text{CH}(\text{Br})$ ); 4.06 д ( $J_{\text{HH}}$  12,2 Гц) (1H,  $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: С 34.02, Н 2.33, Br 45.57.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$ . Обчислено, %: С 34.12, Н 2.29, Br 45.40.

**2-Феніл-2-бутендіова кислота 3 a**

*Метод А.* До 5.8 г (0.05 моль) малеїнової кислоти, 1.9 г (0.0055 моль) гексагідрату купрум (II) тетрафлуороборату  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 5.34 г (0,055 моль) калій роданіду в 100 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали при перемішуванні 9.59 г (0.005 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при температурі  $-25 \div -18^{\circ}\text{C}$  впродовж 4.5 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після упарювання етеру залишок витримували при  $-25^{\circ}\text{C}$  протягом доби в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізували з дихлорометану і одержали 5.19 г (54%) сполуки **3 a** у вигляді безбарвних кристалів з  $T_{пл.} = 144^{\circ}\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1728, 1712 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.11 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.35-7.26 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.12 с (1H,  $=\text{CH}$ ). Знайдено, %: С 62.39, Н 4.27.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ . Обчислено, %: С 62.50, Н 4.20.

*Метод Б.* До 5.8 г (0.05 моль) фумарової кислоти, 1.9 г (0.0055 моль) гексагідрату купрум (II) тетрафлуороборату  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 5.34 г (0,055 моль) калій роданіду в 100 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали при перемішуванні 9.59 г (0.005 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при температурі  $-22 \div -20^{\circ}\text{C}$  впродовж 4.5 год. Виділення цільового продукту з реакційної суміші проводили аналогічно методу А. Одержали 5.57 г (58%) сполуки **3 a**.

Аналогічно синтезовані речовини **3 b-d**.

**2-(4-Метилфеніл)-2-бутендіова кислота 3 b**

Вихід – 62%, безбарвні кристали з  $T_{пл.} = 113^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1724, 1704 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.52 ш.с (2H,  $\text{COOH}$ ); 7.12 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.14 с (1H,  $=\text{CH}$ ); 2.26 с (3H,  $n-\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: С 63.95, Н 4.76.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Обчислено, %: С 64.07, Н 4.89.

**2-(4-Метоксифеніл)-2-бутендіова кислота 3 с**

Вихід – 55%, безбарвні кристали з  $T_{\text{пл.}} = 163^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1736, 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.13 ш.с (2H, COOH); 7.29 д, 6.87 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.10 с (1H, =CH); 3.75 с (3H, *n*- $\text{CH}_3\text{O}$ ). Знайдено, %: С 59.57, Н 4.41.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Обчислено, %: С 59.46, Н 4.54.

**2-(4-Бромфеніл)-2-бутендіова кислота 3 d**

Вихід – 67%, світло-жовті кристали з  $T_{\text{пл.}} = 167^{\circ}\text{C}$  (з дихлорометану). ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1728, 1696 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.11 ш.с (2H, COOH); 7.49 д, 7.26 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6.14 с (1H, =CH). Знайдено, %: С 44.19, Н 2.52.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_4$ . Обчислено, %: С 44.31, Н 2.60.

**РЕЗЮМЕ**

Встановлено, що в процесі реакції галогенарилування малеїнової і фумарової кислот утворюються ідентичні за структурою продукти, внаслідок *транс*-приєднання арильного радикалу і атома галогену до подвійного карбон-карбонового зв'язку. Основним напрямком реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з малеїною та фумаровою кислотами у присутності роданид-аніонів є арилювання з утворенням 2-арил-2-бутендіових кислот. У випадку малеїнової кислоти трансформація структури субстрату відбувається на стадії арилалкільного радикалу, що є проміжним інтермедіатом реакцій Меєрвейна і аніонарилювання.

**РЕЗЮМЕ**

Установлено, что в процессе реакции галогенарилування малеиновой и фумаровой кислот образуются идентичные по структуре продукты, в результате *транс*-присоединения арильного радикала и атома галогена к кратной углерод-углеродной связи. Основным направлением реакции тетрафтороборатов арилдиазония с малеиновой и фумаровой кислотами в присутствии роданид-анионов является арирование с образованием 2-арил-2-бутендиовых кислот. В случае малеиновой кислоты трансформация структуры субстрата проходит на стадии арилалкильного радикала, который является промежуточным интермедіатом реакций Меєрвейна и анионарилювання.

**SUMMARY**

It was established that in condition of halogenarylation reaction of maleic and fumaric acids are formed identical in structure to the products resulting from *trans*-addition of the aryl radical and the halogen atom to a carbon-carbon multiple bond. The main direction of aryldiazonium tetrafluoroborates reaction with maleic and fumaric acids in the presence of thiocyanate anions was arylation with obtained of 2-aryl-2-butenedioic acids. In the case of maleic acid the transformation of the structure of the substrate held on the stage arylalkyl radical which is intermediate of anionarylation and Meerwein reactions.

**ЛІТЕРАТУРА**

- Rondestedt C. S. Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (the Meerwein arylation reaction) // Organic Reaction.-N.Y.-L.: John Wiley and Sons. – 1976. – Vol. 24. – P. 225–259.
- Домбровский А. В. Галоидарилування и арирование непредельних соединений // Реакции и методы исследования органических соединений. – М.: Химия. – 1962. – Т.11. – С. 285–373.
- Rondestedt C. S. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. II. Arylation of Maleimide by Diazonium Salts/ C. S. Rondestvedt Jr., O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, N. 8. – P. 2313–2315.
- Rondestedt C. S. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VII. The Meerwein Reaction. V. Further Arylations of Maleimides. Ultraviolet Spectra of Arylmalimides, Arylmalic Anhydrides and Arylmalic- and Fumaronitriles / C. S. Rondestvedt Jr., M. J. Kalm, O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, N. 23. – P. 6115–6120.
- Vogl O. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VI. The Meerwein Reaction. IV. The Stereochemistry of the Arylation of Maleic and Fumaric Acid Derivatives / C.S. Rondestvedt, Jr., O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, N. 15. – P. 3799–3803.
- Krishnamurti M. Coupling of aconitic and itaconic acid with certain diazonium chlorides / M. Krishnamurti, K. B. L. Mathur // J. Ind. Chem. Soc. – 1951. – V. 28. – P. 507.
- Mathur K. B. L. Coupling of Aconitic Acid and Itaconic Acid with Certain Diazonium Chlorides / K. B. L. Mathur, M. Krishnamurti, U. K. Pandit // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75, N 13. – P. 3240, 3241.
- Cleland G.H. The Meerwein in amino acid synthesis. I.  $\alpha$ -Bromo-*o*-, *m*- and *p*-chlorohydrocinnamic acid and the corresponding chlorophenylalanines;  $\alpha$ -Bromo and  $\alpha$ -Chlorohydrocinnamamide / G. H. Cleland // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26. – №9. – P. 3362–3364.
- Гришчук Б. Д. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Гришчук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський, М. І. Ганущак // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2008. – Т.6, Вип. 3(23). – С. 16–32.
- Grishchuk B. D. The Anionarylation Reaction as General Method of Functionalization of Unsaturated Compounds / B. D. Grishchuk, V. S. Baranovskyy // Chemistry of compounds with multiple carbon-carbon bonds : International Conference on Organic Chemistry : Abstracts. – Saint-Petersburg, 2008. – P. 57.

Поступило до редакції 18.07.2015 р.