

SUMMARY

Linear dependence of sizes of α -effect in the reaction of *O,O*-diarylphosphoric acid with phenylisothiocyanate on constants of basicity (pK_{BH^+}) of hydrazides and sum of constants σ^{Φ} for substituents near the phosphorus atom of hydrazides is established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979. - 264 с.
2. Греков А.П., Веселов В.Я. α -Эффект в химии органических соединений // Усп. химии. - 1978. - Т.47. - Вып.7. - С. 1200-1230.
3. Dixon J.E., Briuce T.C. Kinetic and thermodynamic nature of the α -effect for amine nucleophiles // J. Amer. Chem.Soc. - 1972. - V.94. - N6. - P. 2052-2056.
4. Янчук Н.И. α -Эффект в реакциях гидразидов кислот фосфора с электрофильными реагентами // Журн. общ. химии. - 1981. - Т.51. - Вып.10. - С. 2347-2352.
5. Янчук М.І., Стецюк О.А. Електронний вплив замісників на реакційну здатність гідразиду *O,O*-дифенілфосфорної кислоти з фенілізоціанатом в бензолі // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2007. - Вип.11. - С. 29-32.
6. Шандрюк М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и *O,O*-диарилфосфорных кислот с фенилизотианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т.44. - Вып.11. - С. 2424-2432.
7. Мастрюкова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами σ^{Φ} в химии фосфорорганических соединений // Усп. химии. - 1969. - Т.38. - Вып.10. - С. 1751-1782.
8. Fina N.J., Edwards J.O. The alpha-effect. A review // Int. J.Chem. Kinet. - 1973. - V.5. - N1. - P. 1-26.
9. Gregory M.J., Bruice T.C. The α -effect. II. Displacements on sp^3 carbon // J. Amer. Chem. Soc. - 1967. - V.89. - N17. - P. 4400-4402.
10. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. -362 с.
11. Янчук Н.И. Органические катализаторы в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Кинетика и катализ. - 1994. - Т.35. - Вып.4. - С. 568-575.
12. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакции образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. - 2002. - Т.72. - Вып.11. - С. 1889-1894.
13. Шандрюк М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т.43. - Вып.10. - С. 2194-2198.
14. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т.54. - Вып.12. - С. 2663-2669.
15. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.

Поступило до редакції 11.06.2007 р.

В.С. Барановський, Б.М. Петрушка, Р.В. Симчак, Б.Д. Грищук
Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 547.53:311.37

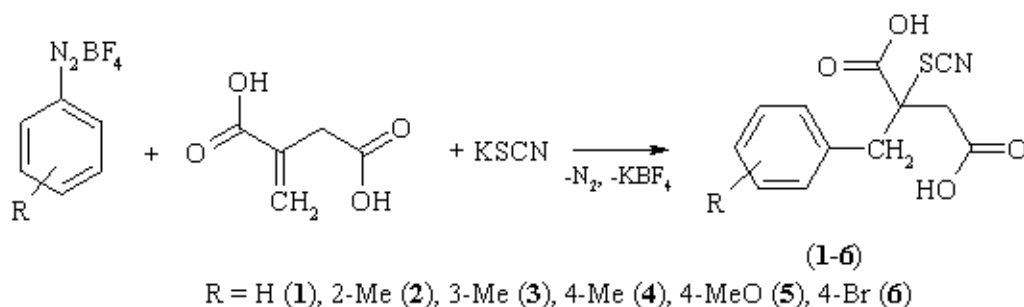
ТІОЦАНАТОАРИЛЮВАННЯ ІТАКОНОВОЇ КИСЛОТИ

На даний час в реакціях Меєрвейна та аніонарилювання досліджено значну кількість похідних акрилової та метакрилової кислот, розроблено препаративні методики одержання продуктів арилювання та аніонарилювання даних ненасичених сполук а також запропоновано підходи до синтезу гетероциклів на їх основі. Значний інтерес як в синтетичному, так і теоретичному плані представляє введення в реакцію аніонарилювання ненасичених дикарбонових кислот та їх похідних, які на сьогоднішній день вивчені лише в реакції Меєрвейна [1, 2].

Реакція хлоридів арилдіазонію з ітаконовою та аконтовою кислотами проходить з утворенням продуктів арилювання і супроводжується декарбоксилюванням даних ненасичених сполук. Виходи відповідних α -бензилакрилових та арилітаконових кислот досягають лише 20% [3].

Продовжуючи дослідження похідних α,β -ненасичених кислот в реакції аніонарилювання нами вивчено взаємодію тетрафтороборатів арилдіазонію з 2-метиленбутандіовою (ітаконовою) кислотою в присутності

роданідів [4]. Встановлено, що в умовах реакції утворюються виключно продукти тіоціанатоарилування за місцем розриву кратного зв'язку – 2-тіоціанато-2-бензилбутандіові кислоти за схемою:



Реакція відбувається у водно-ацетоновому середовищі (1:2.5) при $-15 \div -10^{\circ}\text{C}$ в присутності катализатора – тетрафтороборату міді (II). Виходи продуктів тіоціанатоарилування складають 55-75%. Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук (1-6) подані в табл. 1.

Таблиця 1

Виходи, константи і дані елементного аналізу 2-тіоціанато-2-бензилбутандіових кислот (1-6)

№	Вихід, %	$T_{пл}, ^{\circ}\text{C}^*$	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
			N	S		N	S
1	67	125	5.19	12.15	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}$	5.28	12.09
2	61	171	4.96	11.51	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$	5.01	11.48
3	55	118	5.14	11.55	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$	5.01	11.48
4	70	128	5.06	11.53	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$	5.01	11.48
5	75	127	4.83	10.97	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$	4.74	10.86
6	58	156	4.00	9.29	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrNO}_4\text{S}$	4.07	9.32

Примітка. * Речовини перекристалізовані з метанолу.

2-Тіоціанато-2-бензилбутандіові кислоти (1-6) безбарвні кристалічні речовини, з температурами плавлення $118-171^{\circ}\text{C}$, нерозчинні у воді, добре розчинні у метанолі, етанолі і ацетоні.

Тіоціанатоарилування ітаконові кислоти також супроводжується утворенням тіо- (3-5%) та ізотіоціанатоаренів (10-15%). В умовах реакції також не спостерігається взаємодія за участю карбоксильних груп та процесів декарбоксилування, що узгоджується з даними ІЧ спектрів.

Структура синтезованих сполук узгоджується з даними ІЧ- та ЯМР ^1H спектроскопії. Зокрема, в ІЧ спектрах сполук (1-6) спостерігаються характеристичні смуги поглинання тіоціанатної ($2148-2164\text{ cm}^{-1}$) та двох карбонільних ($1696-1716\text{ cm}^{-1}$) груп. Спектри ЯМР ^1H характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер (7.7-6.8 м. д.). Протони метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами разом з протонами метиленових груп фрагменту бурштинової кислоти утворюють мультиплети (3.45-2.60 м. д.). Дані ІЧ та ЯМР ^1H спектрів сполук (1-6) представлені в табл. 2.

Характеристика ІЧ та ЯМР ¹Н спектрів 2-тіоціанато-2-бензилбутандіових кислот (1-6)

№	ІЧ спектр		Спектр ЯМР ¹ Н, δ, м.д.
	ν (SCN), см ⁻¹	ν (C=O), см ⁻¹	
1	2156	1708	7.56-7.09 м (5H, C ₆ H ₅), 3.33-2.79 м (2H, CH ₂ C ₆ H ₄ ; 2H, CH ₂ C(O)O)
2	2152	1712	7.51-6.94 м (4H, C ₆ H ₄), 3.42-2.78 м (2H, CH ₂ C ₆ H ₄ ; 2H, CH ₂ C(O)O); 2.28 с (3H, CH ₃)
3	2156	1704	7.28-6.86 м (4H, C ₆ H ₄), 3.35-2.69 м (2H, CH ₂ C ₆ H ₄ ; 2H, CH ₂ C(O)O); 2.29 с (3H, CH ₃)
4	2160	1700	7.48-6.97 м (4H, C ₆ H ₄), 3.37-2.61 м (2H, CH ₂ C ₆ H ₄ ; 2H, CH ₂ C(O)O); 2.26 с (3H, CH ₃)
5	2156	1704	7.15-6.82 м (4H, C ₆ H ₄),); 3.74 с (3H, CH ₃); 3.26-2.64 м (2H, CH ₂ C ₆ H ₄ ; 2H, CH ₂ C(O)O)
6	2148	1708	7.68-7.32 м (4H, C ₆ H ₄), 3.43-2.71 м (2H, CH ₂ C ₆ H ₄ ; 2H, CH ₂ C(O)O)

Таким чином, наявність в структурі ненасичених сполук двох карбоксильних груп не впливає на регіонаправленість реакції тіоціанатоарилування, прояв амбідентності родан-групою і забезпечує достатньо високий ступінь активації кратного зв'язку. На відміну від реакції Меєрвейна в умовах реакції аніонарилування ітаконової кислоти спостерігається збереження в структурі цільових продуктів обох карбоксильних груп. Одержані продукти тіоціанатоарилування 2-метиленбутандіової кислоти представляють інтерес як біологічно активні речовини, а також як вихідні субстрати для синтезу гетероциклічних сполук.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у вазеліновій олії на спектрофотометрі ИКС-29 (ЛІОМО, Росія). Спектри ЯМР ¹Н зняті в ДМСО-d₆ на приладі Varian Mercury (США), робоча частота 400 МГц, зовнішній стандарт – ТМС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент – метанол - ацетон - гексан (1:1:2).

2-Тіоціанато-2-бензилбутандіова кислота (1)

До 4.2 г (0.032 моль) 2-метилентарної кислоти, 1.4 г (0.004 моль) гексагідрату тетрафтороборату міді (II) і 3.9 г (0.04 моль) роданіду калію в 150 мл водно-ацетонової суміші (1:2.5) додавали протягом 1 год. 6.8 г (0.035 моль) тетрафтороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при -10+/-5⁰С протягом 1.5 год. Після закінчення виділення азоту в реакційну суміш додавали 100 мл води і екстрагували 100 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили хлоридом кальцію. Після упарювання ефіру залишок перекристалізували з метанолу. Одержали 5.7 г (67%) сполуки (1) у вигляді безбарвних кристалів з T_{пл.} = 125⁰С. Аналогічно одержували сполуки 2-6.

РЕЗЮМЕ

Встановлено, що взаємодія тетрафтороборатів арилдіазонію з ітаконою кислотою в присутності роданідів відбувається з утворенням продуктів тіоціанатоарилування – 2-тіоціанато-2-бензилбутандіових кислот. В умовах реакції не відбуваються процеси декарбоксилювання та інші перетворення за участю карбоксильних груп ітаконової кислоти.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с итаконовой кислотой в присутствии роданидов проходит с образованием продуктов тиоцианатоарилування – 2-тиоцианато-2-бензилбутандиовых кислот. В условиях реакции не проходят процессы декарбоксилирования и другие превращения с участием карбоксильных групп итаконовой кислоты.

SUMMARY

It is established, that the interaction of arylidiazonium tetrafluoroborates with itaconic acid at presence of rhodanides passes takes place with formation of thiocyanatoarylation products – 2-thiocyanato-2-benzylsuccinic acids.

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

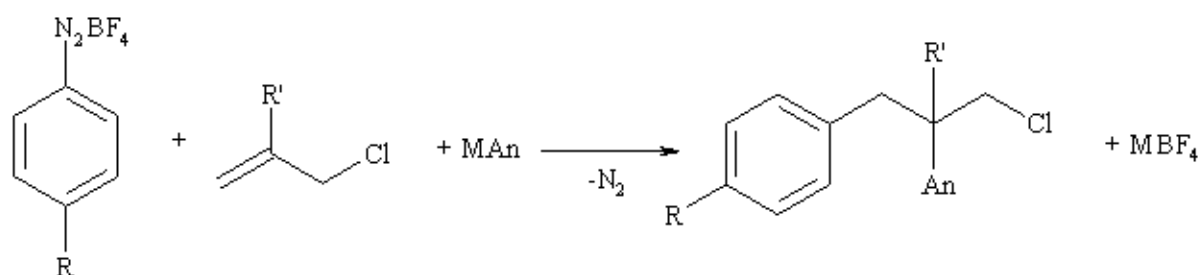
УДК 547.53:311.37

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