

Присвячується пам'яті
професора А.В.Домбровського

УДК 547.538+542.958+547.544

В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Юхимук

ВЗАЄМОДІЯ СТИРОЛУ З 1-АРИЛ-3,3-ДИМЕТИЛ-1-ТРИАЗЕНАМИ В ПРИСУТНОСТІ SO₂ І ОПТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
Україна, 18000, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Соли арилдіазонію в реакціях хлорарилсульфонування і роданоарилсульфонування стиролу можна замінити 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами. 1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани, що утворюються в процесі даних реакцій, володіють оптичною активністю. 1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани мають протилежні конфігурації.

Соли арилдіазонія в реакціях хлорарилсульфонілювання і роданоарилсульфонілювання стиролу можна замінити 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами. 1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани, которые образуются в процессе данных реакций, обладают оптической активностью. 1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани и 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани имеют противоположные конфигурации.

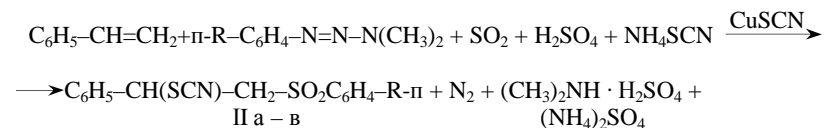
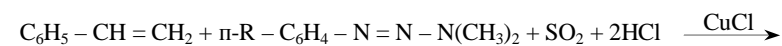
Aryldiazonium salts in reactions of chloridesulphonyling and rodanarylsulphonyling of styrene can be replaced by 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazena. 1-Phenyl-1-chlor-2-arylsulphonylethane, which are resulted in the process of given reactions, possess optic activity. 1-Phenyl-1-chlor-2-arylsulphonylethane and 1-rodan-1-phenyl-2-arylsulphonylethane have antipode configurations.

Ключові слова: стирол, 1-арил-3,3-диметил-1-триазени, хлорарил-сульфонування, роданоарилсульфонування, сульфони, оптична активність.

Раніше [1,2] було встановлено, що стирол у водно-оцтово-ацетоновому розчині насиченому оксидом сірки (IV) в присутності хлориду міді (I) досить активно реагує з хлоридами арилдіазонію і утворює 1-феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани – продукти хлорарилсульфонування. Якщо взаємодію стиролу проводити з сульфатами арилдіазонію в присутності роданіду міді (I) і роданідів калію, натрію або амонію, то одержуються 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани – продукти роданоарилсульфонування [2,3].

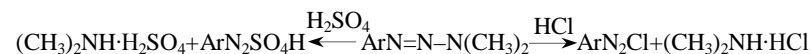
Досліди показали, що солі арилдіазонію в реакціях хлорарилсульфонування і роданоарилсульфонування стиролу можна замінити 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами. Для цього необхідно в реакційну

суміш, яка містить триазен, додавати розчин відповідно соляної або сірчаної кислот.



Виходи і константи одержаних в процесі такої взаємодії сульфонів (I a-в) і (II a-в) наведені в таблицях 1 і 2.

Найбільш імовірними в протіканні даних реакцій є наступні процеси. Диметиларилтриазени спочатку взаємодіють з соляною або сірчаною кислотою, які знаходяться в реакційній суміші, і розкладаються з утворенням солей арилдіазонію і солі диметиламіну:



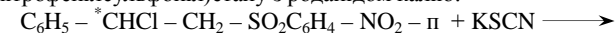
Гідросульфати арилдіазонію в подальшому вступають в реакцію обміну з роданідом амонію і перетворюються у відповідні роданіди арилдіазонію:



Хлориди арилдіазонію і роданіди арилдіазонію в присутності іонів міді (I) легко розкладаються з утворенням ароматичних радикалів [4-9]. Ароматичні радикали з оксидом сірки (IV) утворюють, як відомо [1-3,10], арилсульфонільні радикали, які потім уже реагують із стиролом.

1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани C₆H₅-*CHCl-CH₂-SO₂Ar (I a-в) і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани C₆H₅-*CH(SCN)-CH₂-SO₂Ar (II a-в) містять асиметричний атом вуглецю і володіють оптичною активністю. В таблицях I і II для даних сульфонів наведені значення питомого повертання площини поляризації світла і знак такого повертання.

Сульфони (I a – в) і (II a – в), як показали наші дослідження (табл.1,2), мають протилежні знаки повертання площини поляризації світла. Такий самий знак повертання має також сульфон (II в) одержаний взаємодією 1-хлор-1-феніл-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етану з роданідом калію:



Враховуючи, що нуклеофільне заміщення атома хлору на роданогрупу в даній реакції буде відбуватися за механізмом S_N2 і тому

повинно проходити із зміною конфігурації, можна стверджувати, що 1-хлор-1-феніл-2-арилсульфонілетани (I а – в) і 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани (II а -в) мають протилежні конфігурації.

Таблиця 1

Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетанів $C_6H_5-CHCl-CH_2-SO_2Ar$ (I а-в)

№	R	Вихід, %	T _{пл.} , °C	$[\alpha]_D^{20}$	Знайде-но S, %	Формула	Вирахувано S, %
Ia	H	72	88 - 89	-36.1	12.68, 12.20	$C_{14}H_{13}ClO_2S$	12.63
Iб	CH ₃	74	74 - 75	-17.5	12.33, 11.94	$C_{15}H_{15}ClO_2S$	12.03
Iв	O ₂ N	75	131-132	-27.8	10.71, 10.98	$C_{14}H_{12}ClNO_4S$	10.88

Таблиця 2

Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетанів $C_6H_5-CH(SCN)-CH_2-SO_2Ar$ (II а-в)

№	R	Вихід, %	T _{пл.} , °C	$[\alpha]_D^{20}$	Знайде-но S, %	Формула	Вирахувано S, %
IIa	H	55	113-114	+38.2	4.59, 4.71	$C_{15}H_{13}NO_2S_2$	4.62
IIб	CH ₃	63	117-118	+16.9	4.60, 4.28	$C_{16}H_{15}NO_2S_2$	4.41
IIв	O ₂ N	59	145-146	+25.4	7.98, 8.12	$C_{15}H_{12}N_2O_4S_2$	8.04

Експериментальна частина

1-Арил-3,3-диметил-1-триазени одержували азосполученням хлоридів арилдіазонію з диметиламіном [11].

Значення величини кута повертання площини поляризації світла α для 4%-них спиртово-ацетонових розчинів сульфонів (I а-в) і (II а-в) вимірювали поляриметром СМ-3.

1-Феніл-1-хлор-2-арилсульфонілетани (I а, б). В тригорлу колбу поміщали 20 мл ацетону, 20 мл льодяної оцтової кислоти і 9.4 мл 15%-ної соляної кислоти. Одержану суміш охолоджували до $-16^{\circ}C$ – $-18^{\circ}C$ і насичували оксидом сірки (IV), який одержували взаємодією 32 г безводного сульфиту натрію з концентрованою сірчаною кислотою. Після насичення в реакційну колбу додавали розчин 1 г хлориду міді (II) в 2.5 мл води і 7.5 мл стиrolу. Температуру реакційної суміші підвищували до $+5^{\circ}C$ і додавали до неї краплями розчин 0.025 моль відповідного арилдиметилтриазену в 5 мл ацетону. Після додавання розчину триазену суміш перемішували до повного зупинення виділення із неї газоподібних продуктів, а потім виливали в 150 мл води. Речовину, що виділилась, очищали кристалізацією із суміші оцтова кислота – вода, 1:1.

1-Феніл-1-хлор-2-(п-нітрофенілсульфоні)етан (I в). Одержували аналогічно вище описаному сульфоні з тією різницею, що в реакційну колбу замість 15%-ної соляної кислоти додавали суміш 8 мл концентрованої соляної кислоти з 2.8 мл концентрованої сірчаної кислоти.

1-Родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани (II а, б).

В тригорлу колбу поміщали 15мл ацетону, 15мл льодяної оцтової кислоти, 0.6г роданіду міді (I) і розчин 4г роданіду амонію в 10мл води. Вміст колби насичували оксидом сірки (IV) так як і в попередньому досліді. Після насичення в реакційну колбу додали спочатку 5мл стиrolу, а потім, після підвищення температури до $0^{\circ}C$, – розчин 0.025моль відповідного триазену в 5мл ацетону.

Виділення і очищення речовин (II а, б) проводили так як і сульфонів (I а, б).

1-Родано-1-феніл-2-(п-нітрофенілсульфоні)етан (II в) одержували аналогічно вище описаним сульфонам (II а, б) з тією різницею, що в реакційну колбу для насичення оксидом сірки (IV), замість води додавали 20мл 70%-ної сірчаної кислоти.

Взаємодія 1-феніл-1-хлор-2-(п-нітрофенілсульфоні)етану з роданідом калію. 1г (0.003 моль) 1-феніл-1-хлор-2-(п-нітрофенілсульфоні)етану, 0.6 г (0.006 моль) роданіду калію, 5 мл етанолу і 5 мл ацетону нагрівали на водяній бані протягом 2 годин. Після цього реакційну суміш охолодили і вилили в 30 мл води. Кристали, що виділились, відділили і очистили кристалізацією із суміші оцтова кислота – вода, 1:1. Отримали 0.45 г (43%) продукту з т. пл. $145 - 146^{\circ}C$. Проба змішування отриманої речовини із сульфоном (II в), одержаного роданоарилсульфонуванням, депресії температури плавлення не показала. Питоме обертання спиртово-ацетонового розчину одержаної речовини: $[\alpha]_D^{20} = +26.1^{\circ}$

ЛІТЕРАТУРА

- Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В.// ЖОРХ. 1978. Т.14. Вып. 12. С.2622.
- Найдан В.М., Найдан Г.Д.// ЖОХ. 1980. Т. 50. Вып. 11. С. 2611
- Найдан В.М., Найдан Г.Д., Домбровский А.В.// ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С. 1829.
- Домбровский А.В.// Усп. хим. 1957. Т. 26. Вып. 6. С. 695.
- Домбровский А.В. Реакции и методы исследования органических соединений. М.: ГНТИХЛ, 1962.Т. 11. С. 285.
- Рондестведт Х. С. Органические реакции. М.: Мир, 1965.Сб. 11. С.199.
- Rondestvedt C. S., Jr. Organic Reactions. New York, 1976. Vol.24. P.225.
- Домбровский А.В.//Усп. хим. 1984. Т. 53. Вып.10. С. 1625.
- Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В.//Усп. хим. 1994. Т. 63. Вып.3. С. 269.
- Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С. 601.
- Починок В.Я.//Триазены. К.: Изд. Киев. гос. универ., 1968. С. 16,62,155.