

Отже, взаємодія ненасичених сполук з солями арилдіазонію в умовах купрокаталізу в присутності таких нейтральних нуклеофілів як SO₂, CO, (C₆H₅)₃P, (C₂H₅O)₃P є перспективними методами синтезу різноманітних сульфуровмісних, оксовмісних і фосфоровмісних жирно-ароматичних сполук.

ЛІТЕРАТУРА

1. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. // ЖОХ. 1978. Т. 14. Вып. 12. С.2622.
2. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Домбровський А.В. // ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С.1829.
3. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // ЖОХ. 1980. Т. 50. Вып. 11. С.2611.
4. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Дроздова С.Г., Мусиенко В.М. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 2. С.391.
5. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Пасічник В.В. // Наукова конференція "Проблеми органічного синтезу". Тези доповідей. Львів. Видавництво Львівського державного університету. 1994. С.48.
6. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Пасічник В.В., // XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків. 1995. С.461.
7. Домбровский А.В. // Усп. хим. 1984. Т.53. Вып. 10. С. 1625.
8. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Усп. хим. 1994. Т.63. Вып. 3. С. 269.
9. Вейганд-Хильгетаг. //Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С 601.
10. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1978. Т.48. Вып.5. С.1140.
11. Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. // 1964. №12. P.4962.
12. Стадничук М.Д., Крюкова Т.Б., Петров А.А. // ЖОХ. 1975. Т.45. Вып.4. С.838.
13. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1973. Т.43. Вып.5. С.1200.
14. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1975. Т.45. Вып.4. С.843.
15. Обушак Н.Д., Билая Е.Е., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 1991. Т.27. Вып. 1. С.2372.
16. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 1999. Т.35. Вып. 4. С.655.
17. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Бучинский А.М., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 2004. Т.74. Вып. 2. С.218.
18. Біла Є.Є., Ганущак М.І. // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів. Видавництво національного університету "Львівська політехніка". 2001. С.407.
19. Біла Є.Є., Ганущак М.І., Обушак М.Д., Бубес О.Й., Сашук В.М. // Українська конференція "Домбровські хімічні читання 2005". Тези доповідей. Чернівці. "Рута". 2005. С.53.

Присвячується пам'яті
професора А.В. Домбровського

УДК 547.538 + 547.315.2 + 547.557

Найдан В.М., Найдан Г.Д.,
Смалиус В.В., Найдан О.В.

ВЗАЄМОДІЯ АКРИЛОНІТРИЛУ, СТИРОЛУ, БУТАДІЄНУ І ІЗОПРЕНУ З ТРИЗАМЩЕНИМИ ЖИРНО-АРОМАТИЧНИМИ ТРИАЗЕНАМИ

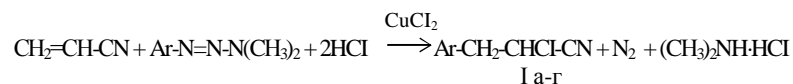
Черкаський національний університет імені Б.Хмельницького
Україна, 18031, м.Черкаси, бульвар Шевченка, 81

Акрилонітрил в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) і соляної кислоти взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами і утворює нітрили α -хлор- β -арилпропіонових кислот. Стирол, бутадієн, ізопрен в присутності оксиду сірки (IV) в аналогічних умовах в оцтово-ацетоновому розчині утворюють відповідно 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретани, 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени, 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени.

Акрилонітрил в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) і соляної кислоти взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами і утворює нітрили α -хлор- β -арилпропіонових кислот. Стирол, бутадієн, ізопрен в присутності оксиду сірки (IV) в аналогічних умовах в оцтово-ацетоновому розчині утворюють відповідно 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретани, 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени.

Acrylonitrile in the acetic solution at the presence chloride of copper (I) or chloride of copper (II) and hydrochloric acid reaction with 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazenes and derivatives nitriles α -chloro- β -arylpropionic acid. Styrene, butadiene, isoprene in the analogous conditions at the presence of oxide sulfur (IV) in the water-acetic solution properly 1-arylsulphonyl-2-phenyl-2-chloroethanes, 1-arylsulphonyl-4-chloro-2-butenes and 1-arylsulphonyl-2-methyl-4-chloro-2-butenes.

Відомо [1-6], що ненасичені сполуки в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді(I) або хлориду міді(II) вступають в реакцію з хлоридами арилдіазонію з утворенням продуктів хлорарилування. В продовження цих досліджень нами встановлено, що акрилонітрил в аналогічних умовах взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами при наявності в реакційній суміші соляної кислоти. В процесі реакції виділяється азот триазенної групи, а до подвійного зв'язку даної ненасиченої сполуки приєднуються арильні радикали та атоми хлору і утворюються продукти хлорарилування – нітрили α -хлор- β -арилпропіонових кислот (Ia-г) (таблиця 1).



Ar = C₆H₅(а), p-CH₃-C₆H₄(б), p-ClC₆H₄(в), p-O₂NC₆H₄(г)

Таблиця 1
Константи, виходи, дані елементного аналізу нітрилів
α-хлор-β-арилпропіонових кислот (Iа-г)

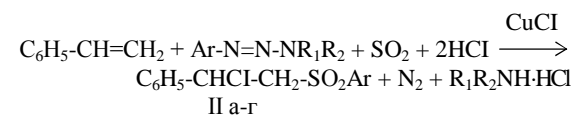
№	Ar	Вихід, %	Т. кип., °С мм рт. ст.	Т. пл., °С	n _D ²⁰	ρ ₄ ²⁰
Iа*	C ₆ H ₅	80	137-138 (15)		1.5351	1.144
Iб**	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	59	128 (11)		1.5314	1.1062
Iв***	p-ClC ₆ H ₄	55		63-64		
Iг****	p-O ₂ NC ₆ H ₄	60		110-111		

Продовження таблиці 1

№	Знайдено N, %	Формула	Вирахувано N, %
Iа	8.72, 8.39	C ₉ H ₈ ClN	8.46
Iб	7.94, 7.68	C ₁₀ H ₁₀ ClN	7.80
Iв	7.26, 7.14	C ₉ H ₇ Cl ₂ N	7.00
Iг	13.40, 13.12	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₂	13.30

Літературні дані: * [7] т.кип. 135- 140°С при 15 мм рт.ст.; [8]** т.кип. 123°С при 3 мм рт.ст.; [9]*** т.пл. 58°С, [7]**** т.пл. 111°С.

Стирол, 1,3-бутадиєн і ізопрен вступають в реакції з дифенілтриазеном, 1,3-ди(п-толіл)триазеном і 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами в присутності оксиду сірки (IV) [10]. Взаємодія проходить при 5-10 °С в насиченій оксидом сірки (IV) каталітичній системі, яка складається із ацетону, води, оцтової кислоти, хлориду міді (I), хлориду натрію або соляної кислоти. В таких умовах виділяється азот триазенної групи, а до подвійного зв'язку ненасиченої сполуки приєднуються арилсульфонільні радикали та атоми хлору і утворюються відповідні продукти хлорарилсульфонування. В результаті такої взаємодії з стирилом одержуються 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретани (IIа-г)(таблиця 2).

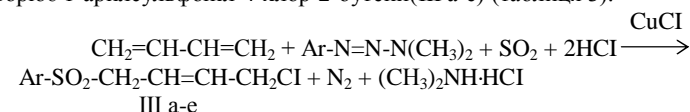


R₁ = H, R₂ = C₆H₅; R₁=H, R₂= p-CH₃C₆H₄; R₁=R₂=CH₃
Ar= C₆H₅(а), p-CH₃C₆H₄(б), p-ClC₆H₄(в), p-O₂NC₆H₄(г)

Таблиця 2
Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретанів (II а-г)

№	Ar	Вихід, %	Т.пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
IIа	C ₆ H ₅	72	88-89	Cl 12.71, 12.48	C ₁₄ H ₁₃ ClO ₂ S	Cl 12.63
IIб	p-CH ₃ C ₆ H ₄	74	74-75	Cl 12.34, 11.90	C ₁₅ H ₁₅ ClO ₂ S	Cl 12.03
IIв	p-ClC ₆ H ₄	71	83	Cl 22.60, 22.20	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ S	Cl 22.49
IIг	p-O ₂ NC ₆ H ₄	75	131-132	N 4.54, 4.41	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₄ S	N 4.30

1,3-Бутадиєн в цих же умовах з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами утворює 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени(III а-е) (таблиця 3).



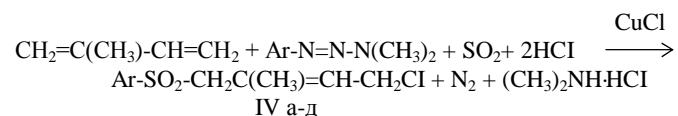
Ar=C₆H₅(а), p-CH₃C₆H₄(б), p-CH₃OC₆H₄(в), p-Br-C₆H₄(г), p-ClC₆H₄(д), o-O₂NC₆H₄(ж), m-O₂NC₆H₄(з), p-O₂NC₆H₄(е)

Таблиця 3
Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутенів (III а-е)

№	Ar	Вихід, %	Т.пл., С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
IIIа	C ₆ H ₅ *	52				
IIIб	p-CH ₃ C ₆ H ₄	47	66-67	Cl 14.15, 14.69	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂	Cl 14.48
IIIв	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	41	61-61.5	Cl 13.92, 13.86	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃ S	Cl 13.59
IIIг	p-BrC ₆ H ₄	48.5	82-82.5	Cl+Br 37.56, 37.94	C ₁₀ H ₁₀ BrClO ₂ S	Cl+Br 37.62
IIIд	p-ClC ₆ H ₄	48	82-82.5	Cl 26.50, 26.99	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ S	Cl 26.74
IIIж	o-O ₂ NC ₆ H ₄	49	52-53	N 5.22, 5.37	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N 5.08
IIIз	m-O ₂ NC ₆ H ₄	48	91-92	N 5.17, 5.32	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N 5.08
IIIе	p-O ₂ NC ₆ H ₄	72	142-143	N 5.28, 5.01	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N 5.08

*Т.кип. 140-144°С при 10⁻² мм рт.ст., n_D²⁰ 1.5590

Ізопрен з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами в аналогічних умовах утворює 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени (IVа-д) (таблиця 4).



Ar = C₆H₅(а), p-CH₃C₆H₄(б), p-ClC₆H₄(в), p-BrC₆H₄(г), p-O₂NC₆H₄(д)

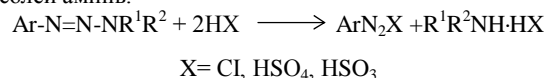
Таблиця 4

Константи, виходи, дані елементного аналізу 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутенів (IVа-д)

№	Ar	Вихід, %	Т.пл. °С	Знайдено, %	Формула	Вираховано, %
IVа	C ₆ H ₅	65	72-73	Cl 14.50, 14.67	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂ S	Cl 14.49
IVб	p-CH ₃ C ₆ H ₄	47	84-85	Cl 13.40, 13.94	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂ S	Cl 13.70
IVв	p-ClC ₆ H ₄	59	78-79	Cl 25.52, 25.01	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₂ S	Cl 25.20
IVг	p-BrC ₆ H ₄	52	99-99.5	Cl+Br 35.41, 35.90	C ₁₁ H ₁₂ BrClO ₂ S	Cl+Br 35.64
IVд	p-O ₂ NC ₆ H ₄	62	137	N 5.09, 4.61	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₄ S	N 4.83

Акрилонітрил в присутності оксиду сірки (IV) в реакцію з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами не вступає.

Найбільш імовірним, що в процесі вище розглянутих реакцій арилдиметилтриазени, взаємодіючи з мінеральною кислотою, яка знаходиться в реакційній суміші, розкладаються з утворенням солей арилдіазонію і солей амінів.



Такий розклад триазенів ароматичних і жирно-ароматичних амінів описаний в літературі [11-13]. Солі арилдіазонію в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) легко розкладаються з утворенням ароматичних радикалів [1-6], які в дальнішому утворюють з ненасиченими сполуками продукти хлорарилювання.

В присутності оксиду сірки (IV) ароматичні радикали, як відомо [14-17], утворюють арилсульфонільні радикали, які потім взаємодіють з ненасиченими сполуками і дають продукти хлорарилсульфонування. Досліди показали, що чим вища основність триазену, тим він активніший в реакціях з ненасиченими сполуками. Так, жирно-ароматичні триазени

виявились більш активними, ніж ароматичні, основність яких за рахунок впливу ароматичних ядер, знижена [11]. В зв'язку з цим виходи як продуктів хлорарилювання, так і продуктів хлорарилсульфонування, значно вищі, коли в реакцію вводяться 1-арил-3,3-диметил-1-триазени, замість 1,3-діарилтриазенів.

Взаємодія з 1-феніл-, 1-(p-толіл)- і 1-(p-метоксіфеніл)-3,3-диметил-триазенами при хлорарилюванні проходить в присутності 10-15%-ної соляної кислоти, взаємодія з 1-(p-хлорфеніл)- і 1-(p-бромфеніл)-3,3-диметил-1-триазенами – при наявності концентрованої соляної кислоти, а взаємодія з 1-(p-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазеном – в присутності суміші концентрованих соляної і сірчаної кислот. Аналогічно, при хлорарилсульфонуванні 1-(p-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазен, основність якого значно нижча, ніж других 1-арил-3,3-диметил-1-триазенів, вступає в реакцію тільки тоді, коли в реакційну суміш додають концентровану соляну кислоту замість водного розчину хлориду натрію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Нітрил α-хлор-β-фенілпропіонової кислоти (Iа). В тригорлу колбу поміщали 4.6 мл акрилонітрилу, 30 мл ацетону, 1г хлориду міді (I), 18.8 мл 15%-ної соляної кислоти. До одержаної суміші при енергійному перемішуванні додавали краплями розчин 7.6 мл 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену в 5 мл ацетону з такою швидкістю, щоб відбувалось енергійне рівномірне виділення азоту. Температуру реакції протягом додавання розчину триазену підтримували в інтервалі 5-7°С. Після додавання розчину триазену вміст колби перемішували при кімнатній температурі до повного зупинення виділення з неї газоподібних речовин. Після закінчення реакції реакційну суміш виливали в 200 мл води. Маслоподібний продукт, який при цьому виділився, екстрагували ефіром. Ефірні витяжки сушили безводним сульфатом натрію. Залишок, після відгонки ефіру, переганяли у вакуумі.

Нітрил α-хлор-β-(p-метилфеніл)пропіонової кислоти (Iб) одержували аналогічно нітрилу (Iа), вводючи в реакцію замість 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену 8.16 г 1-(p-толіл)-3,3-диметил-1-триазену.

Нітрил α-хлор-β-(p-хлорфеніл)пропіонової кислоти (Iв) одержували аналогічно нітрилу (Iа) вводючи в реакцію замість 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену 9.15 г 1-(p-хлорфеніл)-3,3-диметил-1-триазену і замість 15%-ної соляної кислоти 20 мл концентрованої соляної кислоти.

Нітрил α-хлор-β-(p-нітрофеніл)пропіонової кислоти (Iг) одержували аналогічно нітрилу (Iв), вводючи в реакцію замість 1-(p-хлорфеніл)-3,3-диметил-1-триазену 9.7 г 1-(p-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену і замість концентрованої соляної кислоти суміш 20 мл конц. соляної кислоти з 4 мл конц. сірчаної кислоти.

1-Хлор-1-феніл-2-(p-нітрофенілсульфоніл)етан (IIг). Змішували 24 мл ацетону, 24 мл льодяної оцтової кислоти, 28 мл конц. соляної кислоти, 0.68 г хлориду міді. Одержану суміш охолоджували до -18° С і насичували оксидом сірки (IV), який одержували із 52 г сульфиту натрію і конц. сірчаної кислоти. Потім в реакційну колбу додали 7 мл стиролу і при енергійному перемішуванні і при температурі 5°С додавали невеликими порціями 7.8 г 1-

(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену. Рівномірне виділення газоподібних продуктів проходило при 0-5° С. Після закінчення реакції її продукти виливали в 300 мл води. Кристалічну речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і кристалізували із спирту.

1-Хлор-1-феніл-2-(п-хлорфенілсульфоніл)етан (Пв) одержували аналогічно сульфону (Пг), вводячи в реакцію замість 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену 7.4 г 1-(п-хлорфеніл)-3,3-диметил-1-триазену. Речовину (Пв) очищали кристалізацією із суміші оцтова кислота + вода, 1:1.

1-Хлор-1-феніл-2-(фенілсульфоніл)етан (Па) і 1-хлор-1-феніл-2-(п-толілсульфоніл)етан (Пб) добували аналогічно сульфону (Пг) вводячи в реакцію замість 1-(п-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену відповідно 6 г 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену і 6.6 г 1-(п-толіл)-3,3-диметил-1-триазену, а замість соляної кислоти – 15 мл води і 4.8 г розтертого в порошок хлориду натрію. Сульфони (Па,б) кристалізували із суміші оцтова кислота + вода, 1:1.

1-Фенілсульфоніл-4-хлор-2-бутен (Ша), 1-(п-толілсульфоніл)-4-хлор-2-бутен (Шб), 1-фенілсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутен (IVа) і 1-(п-толілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (IVб) одержували аналогічно сульфонам (Па,б) вводячи в реакцію замість стиролу відповідно 1.8 л бутадієну і 8 мл ізопрену. Речовини (Ша,б), (IVа,б) очищали кристалізацією із суміші етанол + вода, 1:1.

Сульфон (Шв) одержували аналогічно сульфону (Ша) вводячи в реакцію замість 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену 0.04 моль 1-(п-метоксіфеніл)-3,3-диметил-1-триазену.

1-(п-Хлорфенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутен (Шд), 1-(п-бромфенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутен (Шг), 1-(п-хлорфенілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (IVв) і 1-(п-бромфенілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (IVг) одержували аналогічно сульфону (Пв) вводячи в реакцію замість стиролу відповідно 1.8 л бутадієну і 8 мл ізопрену. Сульфони (Шг,д) очищали кристалізацією із суміші етанол + вода, 1:1, або із суміші оцтова кислота + вода, 1:1.

1-(о-Нітро-), 1-(м-нітро-) і 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутени (Шж, з, е), 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-2-метил-4-хлор-2-бутен (IVд) одержували аналогічно сульфону (Пг) вводячи в реакцію замість стиролу 1.8 л бутадієну і 8 мл ізопрену. Сульфони (Шж, з, е), (IVд) очищали кристалізацією із суміші етанол + вода, 1:1.

ЛІТЕРАТУРА

1. Домбровский А.В. // Усп.хим. 1957. Т.26. Вып.6.С.695.
2. Домбровский А.В. // Реакции и методы исследования органических соединений. М.: ГНТИХЛ, 1962. Т.11.С.285.
3. Рондестведт Х.С. // Органические реакции. М.: Мир, 1965. Сб.11. С.199.
4. Rondstvedt C.S.,Jr. //Organic Reactions. New York, 1976. Vol. 24. P.225.
5. Домбровский А.В. // Усп.хим. 1984. Т.53.Вып.10.С.1625.
6. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Усп.хим. 1994. Т.63. Вып. 3. С.269.

7. Домбровский А.В., Терентьев А.П., Юркевич А.М. // ЖОХ. 1956. Т.26. Вып.11. С.3214.
8. Coelsch C.F. // J.Am. Chem.Soc. 1943. V.65. P.57.
9. Bruner W.H., Perger H. // Monatsh. 1948. V.79. S.187.
10. Патент України UA 71048 від 09.07.2002. Надрукований 15.11.2004. Бюл. №11.
11. Починок В.Я. // Триазены. Киев.: Изд. Киев. гос. универ. 1968. С. 16, 62, 155.
12. Порай-Кошиц Б.А. // Азокрасители. Л.: Химия, 1972. С.42.
13. Цолингер Г. // Химия азокрасителей. Л.: ГНТИХЛ. 1960. С.120.
14. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. // ЖОРХ. 1978. Т.14. Вып. 12. С.2622.
15. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // ЖОХ. 1980. Т.50. Вып.11. С.2611.
16. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Дроздова С.Г., Мусиенко В.М. // ЖОХ. 1985. Т.55. Вып.2. С.391.
17. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С.601.