

УДК 547.32+547.556.7

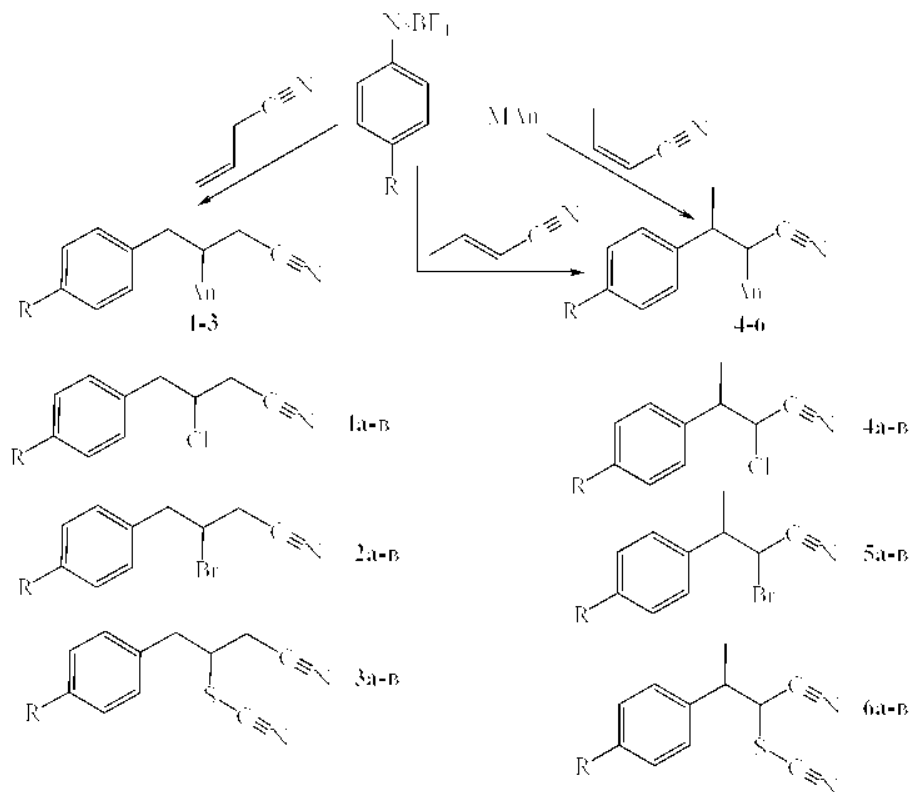
РЕАКЦІЇ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЮ З ІЗОМЕРНИМИ БУТЕНОНІТРИЛАМИ В ПРИСУТНОСТІ ХЛОРИДІВ, БРОМІДІВ І РОДАНІДІВ

Нітрили акрилової та метакрилової кислот є одними з перших ненасичених субстратів, досліджених у реакціях Меєрвейна і аніонарилювання [1, 2]. Наявність в структурі молекул нітрилів α,β -ненасичених карбонових кислот двох реакційних центрів – подвійного зв'язку та нітрильної групи визначає достатньо високу реакційну здатність таких мономерів у реакціях приєднання. Атом нітрогену нітрильної групи характеризується високою електронегативністю, що зумовлює зміщення електронної густини і суттєву поляризацію кратного карбон-карбонного зв'язку.

Разом з тим, інші ненасичені нітрили в даних реакціях практично не вивчалися [3]. Описано лише хлороарилювання алілціаніду (3-ціанопропену-1), що супроводжується утворенням 4-арил-3-хлоробутанонітрилів з виходами до 20%. Введення у взаємодію солей арилдіазонію на основі *m*-нітро- та 2,5-дихлороаніліну дозволяє збільшити вихід цільових продуктів до 70% [4].

Зважаючи на суттєвий електроноакцепторний вплив нітрильної групи на активацію кратних карбон-карбонних зв'язків ненасичених сполук і з метою порівняння реакційної здатності нітрилів ненасичених карбонових кислот в реакціях аніонарилювання, нами досліджено галогено- і роданоарилювання ізомерних бутенонітрилів.

Встановлено, що тетрафлуороборати арилдіазонію у ацетоновому середовищі взаємодіють з 3-бутен-1-нітрилом (алілціанідом) і 3-бутен-2-нітрилом (кротононітрилом) у присутності хлорид-, бромід- і роданід-аніонів з виділенням азоту діазогрупи і утворенням продуктів аніонарилювання – 3-хлоро(бромо, тіоціанато)-4-арилбутанонітрилів (1-3) і 2-хлоро(бромо, тіоціанато)-3-арилбутанонітрилів (4-6):



R=H (a), Me (б), MeO (в); M = K, Na.

Тіоціанатоарилування ізомерних бутенонітрилів відбувається при $-25\div-10^{\circ}\text{C}$, бромоарилування – при $0\div10^{\circ}\text{C}$, а хлороарилування – при $10\div25^{\circ}\text{C}$. Необхідною умовою перебігу реакції є наявність каталізатора – солей купруму. Оптимальне співвідношення реагентів: сіль діазонію – ненасичена сполука – аніоноідний реагент – каталізатор складає 1,1 : 1 : 1,1 : 0,11. Виходи продуктів хлороарилування складають 26-55%, бромоарилування – 34-63%, а тіоціанатоарилування – 45-72%. Виходи, константи, дані елементного аналізу синтезованих сполук (1-6) представлені в табл. 1.

Реакції також супроводжуються утворенням хлоро-, бромо- і суміші тіоціанато- та ізотіоціанатоаренів в кількостях 20-40% в розрахунку на сіль діазонію.

Таблиця 1

Виходи, константи і дані елементного аналізу 3-хлоро(бромо, тіоціанато)-4-арилбутанонітрилів (1-3) і 2-хлоро(бромо, тіоціанато)-3-арилбутанонітрилів (4-6)

№	Вихід	$T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$ (1 мм.рт.ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
					Hal (S)	N		Hal (S)	N
1а	26	102	1.5583	1.1598	19.58	7.62	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}$	19.73	7.80
1б	34	119-120	1.5509	1.1563	18.40	7.36	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}$	18.31	7.23
1в	40	124-126	1.5608	1.2001	16.95	6.57	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}$	16.91	6.68
2а	36	105-106	1.5138	1.2742	35.82	6.10	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrN}$	35.66	6.25
2б	45	126	1.5286	1.2731	33.33	5.73	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrN}$	33.56	5.88
2в	35	114-116	1.5217	1.3135	31.52	5.46	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNO}$	31.44	5.51
3а	49	126-128	1.5415	1.1030	16.01	13.61	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	15.85	13.85
3б	45	115-116	1.5554	1.1190	14.73	13.00	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	14.82	12.95
3в	54	131	1.5603	1.1714	13.97	12.22	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$	13.80	12.06
4а	49	91-92	1.5461	1.1388	19.84	7.63	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}$	19.73	7.80
4б	44	88-89	1.5512	1.1298	18.55	7.36	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}$	18.31	7.23
4в	55	103-104	1.5591	1.1973	17.08	6.51	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}$	16.91	6.68
5а	63	111-112	1.5328	1.3136	35.50	6.24	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrN}$	35.66	6.25
5б	60	120	1.5406	1.2996	33.75	5.67	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrN}$	33.56	5.88
5в	54	133-135	1.5444	1.3507	31.28	5.40	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNO}$	31.44	5.51
6а	72	–	Т. топл. 82°C^*		15.65	13.96	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	15.85	13.85
6б	68	–	Т. топл. 76°C		14.68	12.86	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	14.82	12.95
6в	65	–	Т. топл. 93°C		13.98	11.92	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$	13.80	12.06

* Речовини перекристалізовані з бензену

ІЧ спектроскопічними дослідженнями підтверджено, що в умовах реакції не спостерігається гідролізу нітрильної групи, а також інші перетворення за її участю (смуга поглинання при $2216\text{-}2240\text{ см}^{-1}$ у всіх випадках зберігається).

Продукти хлоро- і бромоарилування ціанопрופןів (1, 2, 4, 5), а також 3-тіоціанато-4-арилбутанонітрили (3) – жовті або темно-жовті олії зі специфічним запахом, добре розчинні в більшості органічних розчинників. 3-Тіоціанато-4-арилбутанонітрили (6) – безбарвні кристалічні речовини з температурами топлення $76\text{-}93^{\circ}\text{C}$, добре кристалізуються з бензену, хлороформу чи тетрахлориду карбону.

Структура синтезованих сполук узгоджується з даними ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії. Зокрема, в ІЧ спектрах 3-хлоро(бромо, тіоціанато)-4-арилбутанонітрилів (1-3) і 2-хлоро(бромо, тіоціанато)-3-арилбутанонітрилів (4-6) спостерігаються характеристичні смуги поглинання нітрильної ($2240\text{-}2220\text{ см}^{-1}$) групи, а продукти роданоарилування (3 і 6) характеризуються смугами, що відповідають валентним коливанням тіоціанатної групи ($2148\text{-}2160\text{ см}^{-1}$). Спектри ЯМР ^1H (табл. 2) характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер ($7.55\text{-}6.80$ м.ч.), протони метиленових і метинових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами, утворюють мультиплети ($3.4\text{-}3.1$ м.ч.), що свідчить про утворення нового карбон-карбонного зв'язку за місцем розриву кратного карбон-карбонного зв'язку вихідного ненасиченого субстрату. Протони метинових груп, зв'язаних з атомами галогену, тіоціанатною і нітрильною групами,

та протони метильних груп в ЯМР ^1H спектрах сполук (4-6) проявляються двома дублетами відповідно в областях 5.35-5.09, 5.29-5.04, 1.57-1.49 і 1.52-1.44 м.ч.

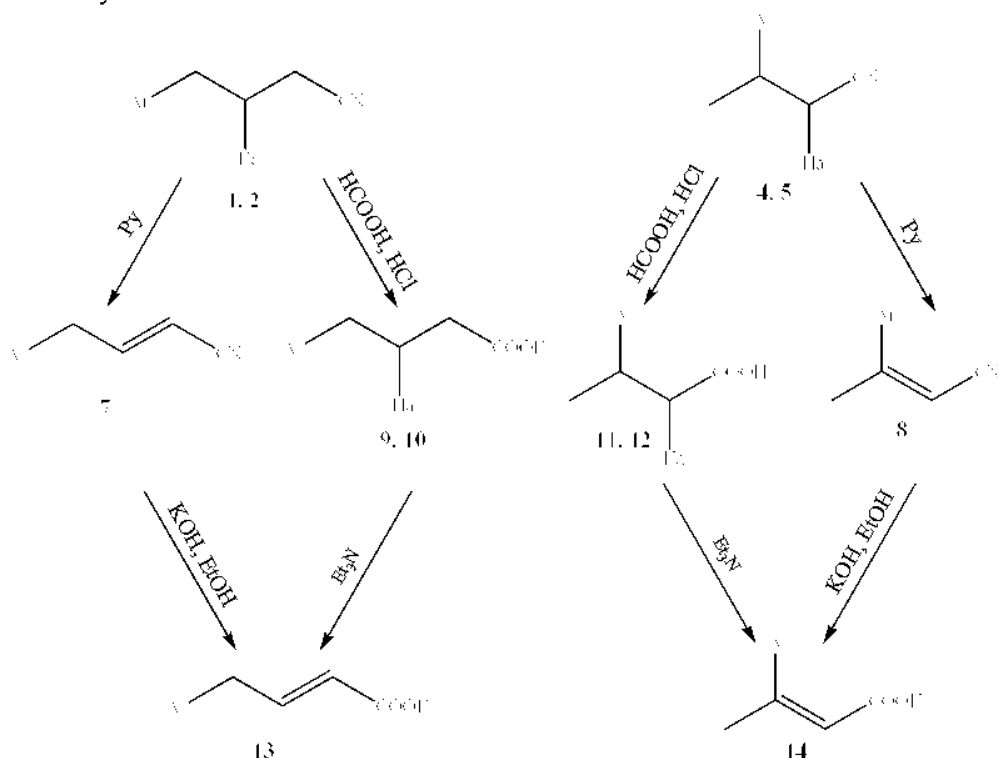
Таблиця 2

Характеристика ІЧ та ЯМР ^1H спектрів сполук (4-6)

№	ІЧ спектр (ν , cm^{-1})		Спектр ЯМР ^1H (δ , м.ч.)
	C-Hal (SCN)	C \equiv N	
1a	724	2228	7.39-7.28 м (5H, Ph); 3.93-3.76 м (1H, CHCl); 3.21 д.д, 3.01 д.д (2H, CH_2Ph); 3.08 д.д, 2.85 д.д (2H, CH_2CN).
1б	728	2228	7.24-7.13 м (4H, C_6H_4); 3.96-3.80 м (1H, CHCl); 3.23 д.д, 3.03 д.д (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 3.11 д.д, 2.90 д.д (2H, CH_2CN), 2.25 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).
1в	720	2216	7.14-6.93 м (4H, C_6H_4); 3.94-3.77 м (1H, CHCl); 3.70 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 3.20 д.д, 2.99 д.д (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 3.09 д.д, 2.86 д.д (2H, CH_2CN).
2a	736 592	2232	7.41-7.30 м (5H, Ph); 4.05-3.85 м (1H, CHBr); 3.33 д.д, 3.09 д.д (2H, CH_2Ph); 3.15 д.д, 2.97 д.д (2H, CH_2CN).
2б	732 588	2224	7.22-7.09 м (4H, C_6H_4); 4.04-3.85 м (1H, CHBr); 3.34 д.д, 3.11 д.д (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 3.16 д.д, 3.00 д.д (2H, CH_2CN), 2.23 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).
2в	732 586	2220	7.10-6.88 м (4H, C_6H_4); 4.01-3.80 м (1H, CHCl); 3.74 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 3.31 д.д, 3.06 д.д (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 3.17 д.д, 2.99 д.д (2H, CH_2CN).
3a	2152	2232	7.34-7.22 м (5H, Ph); 3.85-3.63 м (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.13 д.д, 2.87 д.д (2H, CH_2Ph); 2.98 д.д, 2.72 д.д (2H, CH_2CN).
3б	2152	2228	7.24-7.11 м (4H, C_6H_4); 3.87-3.66 м (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.14 д.д, 2.90 д.д (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 3.00 д.д, 2.75 д.д (2H, CH_2CN), 2.24 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).
3в	2148	2232	7.14-6.85 м (4H, C_6H_4); 3.89-3.64 м (1H, CHCl , 3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 3.16 д.д, 2.93 д.д (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 3.01 д.д, 2.77 д.д (2H, CH_2CN).
4a	716	2240	7.46-7.32 м (5H, Ph); 5.32 д, 5.27 д (1H, $\text{CH}(\text{Cl})\text{CN}$); 3.33-3.24 м (1H, CHPh); 1.55 д, 1.50 д (3H, CH_3).
4б	712	2232	7.31-7.22 м (4H, C_6H_4); 5.30 д, 5.24 д (1H, $\text{CH}(\text{Cl})\text{CN}$); 3.34-3.23 м (1H, CHC_6H_4); 2.24 с, 2.22 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 1.56 д, 1.52 д (3H, CH_3).
4в	716	2232	7.12-6.86 м (4H, C_6H_4); 5.35 д, 5.29 д (1H, $\text{CH}(\text{Cl})\text{CN}$); 3.75 с, 3.72 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 3.39-3.31 м (1H, CHC_6H_4); 1.57 д, 1.52 д (3H, CH_3).
5a	724 582	2228	7.50-7.38 м (5H, Ph); 5.18 д, 5.13 д (1H, $\text{CH}(\text{Br})\text{CN}$); 3.31-3.20 м (1H, CHPh); 1.55 д, 1.50 д (3H, CH_3).
5б	720 582	2232	7.27-7.16 м (4H, C_6H_4); 5.20 д, 5.14 д (1H, $\text{CH}(\text{Br})\text{CN}$); 3.31-3.21 м (1H, CHC_6H_4); 2.27 с, 2.25 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 1.53 д, 1.49 д (3H, CH_3).
5в	728 590	2224	7.09-6.80 м (4H, C_6H_4); 5.21 д, 5.16 д (1H, $\text{CH}(\text{Br})\text{CN}$); 3.77 с, 3.75 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 3.38-3.30 м (1H, CHC_6H_4); 1.56 д, 1.51 д (3H, CH_3).
6a	2160	2224	7.54-7.42 м (5H, Ph); 5.11 д, 5.08 д (1H, $\text{CH}(\text{SCN})\text{CN}$); 3.40-3.30 м (1H, CHPh); 1.49 д, 1.44 д (3H, CH_3).
6б	2156	2228	7.29-7.16 м (4H, C_6H_4); 5.09 д, 5.04 д (1H, $\text{CH}(\text{SCN})\text{CN}$); 3.38-3.27 м (1H, CHC_6H_4); 2.26 с, 2.24 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 1.51 д, 1.46 д (3H, CH_3).
6в	2160	2220	7.18-6.98 м (4H, C_6H_4); 5.15 д, 5.09 д (1H, $\text{CH}(\text{SCN})\text{CN}$); 3.74 с, 3.72 с (3H, <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 3.42-3.31 м (1H, CHC_6H_4); 1.55 д, 1.50 д (3H, CH_3).

Дані ЯМР ^1H спектрів 2-хлоро(бромо)тіоціанато-3-арилбутанонітрилів (4-6) дозволяють стверджувати, що дані сполуки утворюються в процесі реакції у вигляді суміші *еритро*- і *трео*-діастереомерів [5]. Даний висновок зроблений на підставі розщеплення сигналів протонів метильних та метинових груп на дві пари зі співвідношенням інтегральних інтенсивностей \sim 3:1. Таким чином, відносні кількості кожного з діастереомерів у реакційній суміші складають 66:34 на користь *еритро*-ізомеру.

Продукти галогеноарилування бутенонітрилів є високореакційноздатними сполуками і можуть бути використані як синтони для одержання α,β -ненасичених нітрилів та карбонових кислот. З метою підтвердження можливостей синтетичного використання даних сполук нами реалізована низка перетворень за наступною схемою:



При кип'ятінні 3-хлоро(бромо)-4-арилбутанонітрилів (**1, 2**) і 2-хлоро(бромо)-3-арилбутанонітрилів (**4, 5**) в піридині проходить елімінування галогеноводню з утворенням арилзаміщених бутен-2-нітрилів (**7, 8**), а в суміші концентрованих формиатної і хлороводневої кислот відбувається їх перетворення до відповідних галогенозаміщених арилбутанових кислот (**9-12**). Лужним гідролізом нітрилів (**7, 8**) і дегідрогалогенуванням кислот (**9-12**) одержані 3- і 4-арил-2-бутенові кислоти (**13, 14**). Фізико-хімічні константи сполук (**7-14**) узгоджуються з даними літератури [6-9].

Аналіз виходів продуктів аніонарилювання ізомерних бутенонітрилів засвідчує, що реакційна здатність ненасиченого субстрату суттєво зростає за умов спряження подвійного карбон-карбонового зв'язку з нітрильною групою, як це має місце у випадку нітрилу кротонової кислоти.

Таким чином, галогено- і тиоціанатоарилування 3-бутен-1-нітрилу і 3-бутен-2-нітрилу відбувається в аналогічних умовах, які характерні для раніше досліджених акрилонітрилу та метакрилонітрилу, що підтверджує радикальний механізм реакції аніонарилювання та загальні закономірності її перебігу [2].

Експериментальна частина

ГЧ спектри зняті в тонкій плівці на спектрофотометрі ИКС-29 (Росія). Спектри ЯМР ^1H записані в ДМСО- d_6 на спектрометрі Varian Mercury з робочою частотою 400 МГц, внутрішній стандарт – ТМС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, (елюент - етанол - ацетон, 4:1).

3-Хлоро-4-фенілбутанонітрил (1a). До 4 мл (0.05 моль) 3-бутен-1-нітрилу, 0.74 г (0.0055 моль) CuCl_2 , 4.1 г (0.055 моль) KCl в 100 мл ацетону при інтенсивному перемішуванні, поступово, невеликими порціями, додавали впродовж 40 хв. 10.73 г (0.055 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся 4 год. при $13\pm 16^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання етеру і перегонки залишку у вакуумі одержали 2.57 г (26%) сполуки (**1a**) з $T_{\text{кип.}} 102^\circ\text{C} / 1 \text{ мм. рт. ст.}$ ($n_D^{20} = 1.5583$, $d_4^{20} = 1.1598$, MR_D (знайдено - 49.96, обчислено - 49.78)). Знайдено, %: Cl 19.58, N 7.62 : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}$.

Обчислено, %: Cl 19.73, N 7.80. Аналогічно одержані сполуки (**1б** і **1в**).

3-Бromo-4-фенілбутанонітрил (2a). До 4 мл (0.05 моль) 3-бутен-1-нітрилу, 0.79 г (0.0055 моль) CuBr_2 , 6.55 г (0.055 моль) KBr в 100 мл ацетону при інтенсивному перемішуванні, поступово, невеликими порціями, додавали впродовж 1 год. 10.73 г (0.055 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся 3.5 год. при $5\div 7^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання етеру і перегонки залишку у вакуумі одержали 4.44 г (36%) сполуки (**2a**) з $T_{\text{кип.}}$ $105\text{-}106^\circ\text{C} / 1 \text{ мм. рт. ст.}$ ($n_D^{20}=1.5138$, $d_4^{20}=1.2742$, MR_D (знайдено - 52.93, обчислено - 52.67)). Знайдено, %: Cl 35.82, N 6.10 : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrN}$. Обчислено, %: Cl 35.66, N 6.25. Аналогічно одержані сполуки (**2б** і **2в**).

3-Тіоціанато-4-фенілбутанонітрил (3a). До 4 мл (0.05 моль) 3-бутен-1-нітрилу, 1.9 г (0.0055 моль) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.34 г (0.055 моль) KSCN в 120 мл ацетону при інтенсивному перемішуванні, поступово, невеликими порціями, додавали впродовж 30 хв. 10.73 г (0.055 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся 3 год. при $-8\div -6^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 80 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання етеру і перегонки залишку у вакуумі одержали 5.45 г (49%) сполуки (**3a**) з $T_{\text{кип.}}$ $126\text{-}128^\circ\text{C} / 1 \text{ мм. рт. ст.}$ ($n_D^{20}=1.5415$, $d_4^{20}=1.1030$, MR_D (знайдено - 57.67, обчислено - 57.48)). Знайдено, %: N 13.61, S 16.01 : $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$. Обчислено, %: N 13.85, S 15.85. Аналогічно одержані сполуки (**3б** і **3в**).

2-Хлоро-3-фенілбутанонітрил (4a). До 4.1 мл (0.05 моль) 3-бутен-2-нітрилу (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів), 0.74 г (0.0055 моль) CuCl_2 , 4.1 г (0.055 моль) KCl в 100 мл ацетону при інтенсивному перемішуванні, поступово, невеликими порціями, додавали впродовж 30 хв. 10.73 г (0.055 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся 3.5 год. при $13\div 16^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання етеру і перегонки залишку у вакуумі одержали 4.34 г (49%) сполуки (**4a**) з $T_{\text{кип.}}$ $91\text{-}92^\circ\text{C} / 1 \text{ мм. рт. ст.}$ ($n_D^{20}=1.5461$, $d_4^{20}=1.1388$, MR_D (знайдено - 49.96, обчислено - 49.78)). Знайдено, %: Cl 19.84, N 7.63 : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}$. Обчислено, %: Cl 19.73, N 7.80. Аналогічно одержані сполуки (**4б** і **4в**).

2-Бromo-3-фенілбутанонітрил (5a). До 4.1 мл (0.05 моль) 3-бутен-2-нітрилу (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів), 0.79 г (0.0055 моль) CuBr_2 , 6.55 г (0.055 моль) KBr в 100 мл ацетону при інтенсивному перемішуванні, поступово, невеликими порціями, додавали впродовж 40 хв. 10.73 г (0.055 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся 3.5 год. при $0\div 3^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання етеру і перегонки залишку у вакуумі одержали 12.32 г (63%) сполуки (**5a**) з $T_{\text{кип.}}$ $111\text{-}112^\circ\text{C} / 1 \text{ мм. рт. ст.}$ ($n_D^{20}=1.5328$, $d_4^{20}=1.3136$, MR_D (знайдено - 52.93, обчислено - 52.67)). Знайдено, %: Cl 35.50, N 6.24 : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrN}$. Обчислено, %: Cl 35.66, N 6.25. Аналогічно одержані сполуки (**5б** і **5в**).

2-Тіоціанато-3-фенілбутанонітрил (6a). До 4.1 мл (0.05 моль) 3-бутен-2-нітрилу (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів), 1.9 г (0.0055 моль) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.34 г (0.055 моль) KSCN в 120 мл ацетону при інтенсивному перемішуванні, поступово, невеликими порціями, додавали впродовж 30 хв. 10.73 г (0.042 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся 2 год. при $-25\div -22^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 80 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання етеру, перегонки залишку у вакуумі і перекристалізації з бензену одержали 8 г (72%) сполуки (**6a**) з $T_{\text{топл.}}$ 82°C . Знайдено, %: N 13.96, S 15.65 : $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$. Обчислено, %: N 13.85, S 15.85. Аналогічно одержані сполуки (**6б** і **6в**).

(E)- і (Z)-4-Фенілбутен-2-нітрил (7). 1.5 г (0.008 моль) сполуки (**1a**) кип'ятили в 5 мл піридину протягом 4 год. Надлишок піридину зв'язували 30 мл 10%-ного розчину сульфатної кислоти. Реакційну суміш обробляли 20 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання етеру і перегонки залишку у вакуумі одержали 0.75 г (83%) сполуки (**7**) з $T_{\text{кип.}}$ $118^\circ\text{C} / 1 \text{ мм. рт. ст.}$ Аналогічно проводили дегідрогалогенування сполук (**2a**, **4a** і **5a**).

3-Хлоро-4-фенілбутанова кислота (9). 1 г (0.008 моль) сполуки (**1a**) в 2.5 мл концентрованої хлороводневої і 5 мл 90%-ної формиатної кислоти нагрівали при 100°C впродовж 6 год. Після охолодження суміші відфільтровували осад, який перекристалізували з метанолу. Одержано 0.95 г (90%) сполуки (**9**) з $T_{\text{топл.}}$ 148°C . Аналогічно проводили гідроліз нітрильної групи в сполуках (**2a**, **4a** і **5a**).

(E)- і (Z)-4-Феніл-2-бутенова кислота (13).

Метод А. 0.3 г (0.0017 моль) сполуки (7) і 0.8 г КОН розчиняли в 20 мл 80%-ного етанолу. Суміш кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 12 год. до закінчення виділення аміаку, після чого охолоджували і відфільтровували осад калієвої солі. Осад обробляли 15 мл 10%-ного розчину H_2SO_4 . Одержано 0.25 г (95%) сполуки (13) з Т. топл. $66^{\circ}C$.

Метод Б. 0.5 г (0.0025 моль) сполуки (9) розчиняли в 5 мл триетиламіну. Суміш кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 4 год., після чого охолоджували і додавали 20 мл 10%-ного розчину H_2SO_4 . Далі обробляли 15 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили $CaCl_2$. Після упарювання етеру і перекристалізації залишку зі метанолу одержано 0.35 г (86%) сполуки (13) з Т. топл. $66^{\circ}C$.

Аналогічно одержували 3-феніл-2-бутенову кислоту (14).

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодію ароматичних солей діазонію з ізомерними бутенонітрилами (алілціанідом і кротононітрилом) в умовах реакцій хлоро-, бром- і тиоціанатоарилування. Встановлено залежність реакційної здатності нітрилів від положення кратного карбон-карбонного зв'язку та нуклеофільності аніоноідного реагенту. Запропоновані можливі напрямки синтетичного використання одержаних продуктів аніонарилування.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие ароматических солей диазония с изомерными бутенонитрилами (аллилцианидом и кротононитрилом) в условиях реакций хлор-, бром- и тиоцианатоарилування. Установлена зависимость реакционной способности нитрилов от положения кратной углерод-углеродной связи и нуклеофильности анионоидного реагента. Предложены возможные направления синтетического использования полученных продуктов анионарилування.

SUMMARY

The interaction of aromatic diazonium salts with isomeric butenonitriles (allyl cyanide and crotononitrile) in the conditions of chloro - bromo - and thiocyanatoarylation reactions was investigated. The dependence of a reactive capacity of nitriles on a rule of double Carbon-carbon bond and nucleophilicity of anionic reagent was installed. Possible directions of synthetic usage of the gained products of anionarylation were offered.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов // Успехи химии. - 1994. - Т.63. - С.269-279.
2. Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Барановський В.С., Ганущак М.І. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів. // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. - 2008. - Т.6, Вип. 3(23). - С. 16-32.
3. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М., Ганущак М.І. Похідні α,β -ненасичених кислот і алільні сполуки в реакціях Меєрвейна та аніонарилування. // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. 2004. - Вип. 8. - С. 3-18.
4. Карп'як В.В., Ганущак М.І., Венгржановський В.А. Хлорарилування алілціаніду та порівняльне дослідження його реакційної здатності з акрилонітрилом. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. - 1997. - Вип. 37. - С. 84-86.
5. Корнилов М.Ю., Кутров Г.П. Ядерный магнитный резонанс в химии. - К.: Вища школа. Головне вид-во, 1985. - 199 с.
6. DiBiase S.A., Lipisko B.A., Haag A., Wolak R.A. Gokel G.W. Direct Synthesis of α,β -Unsaturated Nitriles from Acetonitrile and Carbonyl Compounds: Survey, Crown Effects and Experimental Conditions. // Journal of Org. Chemistry. - 1979. - Vol. 44, N. 25. - P. 4640-4649.
7. Inaba Sh., Matsumoto H., Rieke R.D. Highly Reactive Metallic Nickel: Reductive Homocoupling Reagent for Benzylic Mono- and Polyhalides. // Journal of Org. Chemistry. - 1984. - Vol. 49, N. 12. - P. 2093-2098.
8. Concellón J.M., Concellón C. Direct Reaction of Dibromoacetic Acid with Aldehydes Promoted by Samarium Diodide: An Easy, Efficient and Rapid Synthesis of (E)- α,β -Unsaturated Carboxylic Acids with Total Stereoselectivity. // Journal of Org. Chemistry. - 2006. - Vol. 71, N. 4. - P. 1728-1731.
9. Solabannavar S.B., Helavi V.B., Desai U.V., Mane R.B. Application of Amberlite IRA-400 (Basic) as a Base in Heck Reaction. // Synthetic Commun. - 2003. - Vol. 33, N. 3. - P. 361-365.

Поступило до редакції 11.12.2008 р.