

УДК 547.53:311.37

АРОМАТИЧНІ СОЛІ ТЕТРАЗОНІУ В РЕАКЦІЇ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ АМІДІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ

Відомо, що діазонієві солі на основі бензидину, його похідних та фенілендіамінів є ефективним арилюючими реагентами в реакції хлороарилювання, а її напрямленість залежить від природи діаміну, будови ненасиченої сполуки та експериментальних умов [1].

Так, взаємодія хлоридів 4,4'-дифеніл(дифенілметан, 4,4'-дифенілоксид)тетразонію з естерами акрилової і метакрилової кислот проходить з паралельним утворенням продуктів хлороарилювання за участю двох діазогруп (42-62%) та однієї діазогрупи з одночасним дедіазоніюванням іншої за схемою реакції Зандмейера (5-21%). Акрилонітрил у цих умовах утворює адукти хлороарилювання виключно за першим напрямком [2-4].

Хлорид 4,4'-дифенілбісдіазонію реагує з мононенасиченими сполуками з утворенням продуктів трьох типів: хлорарилювання за участю обох діазогруп, хлорарилювання за участю однієї діазогрупи із заміщенням другої хлором або арилювання за участю однієї діазогрупи із заміщенням другої хлором [2].

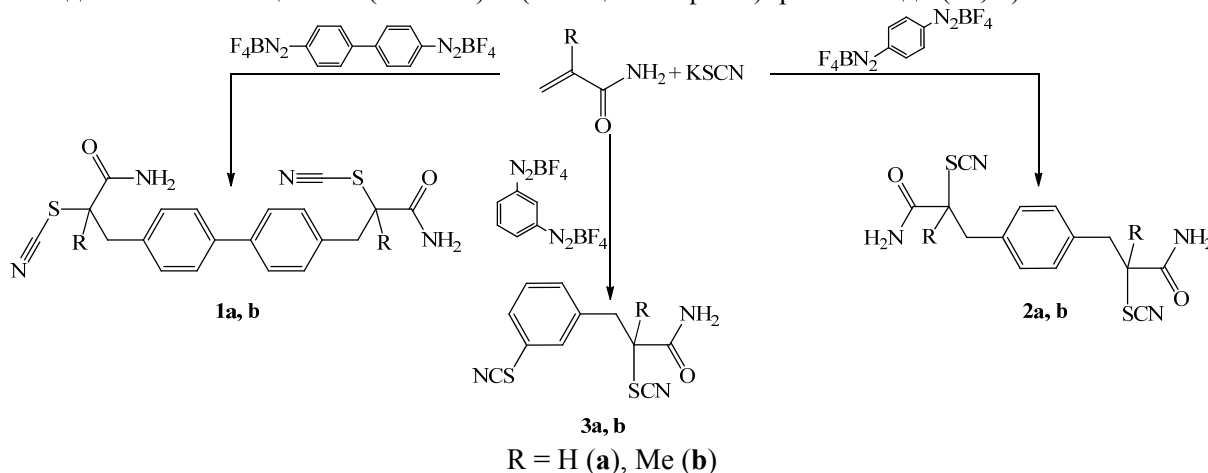
Продукти другого і третього типів характерні для стирену та його похідних. Натомість, хлориди 4,4'-біс(діазонійдифенілсульфіду(оксиду, метану)) в аналогічних умовах утворюють бісхлорарильовані або бісарильовані продукти.

Дедіазоніювання 4,4'-бісдіазоній-3,3'-дихлородифенілметан дихлориду у присутності акрилонітрилу, акрилатів та метакрилатів відбувається з переважним утворенням продуктів хлорарилювання за двома діазогрупами [5], на відміну від солей *m*-феніленбісдіазонію, які в цих умовах утворюють адукти монохлорарилювання [6]. Такий перебіг реакції автори зазначених робіт зв'язують з електронними та стеричними ефектами.

Введення солей бісдіазонію в реакцію аніонарилювання могло б значно розширити її синтетичні можливості, але такі дані в літературі відсутні [7], за винятком роботи [8], в якій описано діалкілдітіофосфатоарилювання метилакрилату та метилметакрилату 4,4'-тетразонійдіарилтетрафлуороборатами, яке проходить з утворенням бісаніонарильованих адуктів.

В даній роботі представлено результати дослідження реакції тіоціанатоарилювання амідів акрилової та метакрилової кислот з використанням тетрафлуороборатів 4,4'-дифенілтетразонію, 1,4- та 1,3-фенілентетразонію.

Встановлено, що в умовах реакції тетрафлуороборатів 4,4'-дифеніл- та 1,4-фенілентетразонію з акриламідом та метакриламідом у присутності роданід-аніонів утворюються виключно продукти бістіоціанатоарилювання – 3,3'-(4,4'-дифеніл)біс(2-тіоціанато-(2-метил)-3-арилпропіонаміди) (**1a, b**) та 3,3'-(1,4-фенілен)біс[(2-метил)-2-тіоціанатопропіонаміди] (**2a, b**), а у випадку тетрафлуороборату 1,3-феніленбісдіазонію – 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонаміди (**3a, b**).



Реакції відбувається у водно-ацетоновому (1:3) середовищі при $-25 \div -10^{\circ}\text{C}$ у присутності каталізатора – тетрафлуороборату або ацетату купруму (II). Виходи продуктів бістіоціанатоарилювання складають 42-58% і є дещо нижчими, ніж за умов використання діазосолей на основі ароматичних моноамінів типу $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук (**1-3**) подані в табл. 1.

Виходи, константи і дані елементного аналізу 3,3'-(4,4'-дифеніл)біс(2-тіоціанато-(2-метил)-3-арилпропіонамідів) (1a, b), 3,3'-(1,4-фенілен)біс[(2-метил)-2-тіоціанатопропіонамідів] (2a, b) та 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонамідів (3a, b)

№	Вихід, %	T.пл., °C*	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
			N	S		N	S
1a	50	155	13.89	15.45	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂	13.65	15.62
1b	58	186	12.86	14.51	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂ S ₂	12.78	14.62
4a	46	117	16.59	19.27	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₂	16.75	19.18
4b	57	123	15.33	17.78	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂	15.46	17.69
5a	42	141	16.04	24.13	C ₁₁ H ₉ N ₃ OS ₂	15.96	24.35
5b	54	153	15.24	22.99	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ OS ₂	15.15	23.12

Примітка. * Речовини перекристалізовані з метанолу.

Тіоціанатоарилування акриламідів та метакриламідів тетрафлуороборатами 4,4'-дифеніл-, *n*- та *m*-фенілететразонію також супроводжується утворенням 4,4'-(1,4, 1,3)-дитіоціанато- (до 25%) та мізерних кількостей 1,4(1,3)-діізотіоціанатобензолів, що є продуктами конкуруючої реакції Гаттермана-Зандмейєра, а також інших смолоподібних речовин нествореної будови.

Структура синтезованих сполук узгоджується з даними ІЧ та ЯМР ¹H спектроскопії. Зокрема, в ІЧ спектрах тіоціанатоамідів (**1-3**) спостерігаються характеристичні смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням тіоціанатної (2164-2148 см⁻¹), карбонільної (1672-1660 см⁻¹) та амідної (3408-3390 см⁻¹) груп. Спектри сполук (**3a, b**) характеризуються наявністю двох максимумів поглинання (2160 і 2152 см⁻¹) в діапазоні характеристичних частот тіоціанатної групи, що може свідчити як про її зв'язок з різними функціональними групами або фрагментами, так і зумовлюватися несиметричністю молекули гіпотетичного продукту бістіоціанатоарилування.

Спектри ЯМР ¹H тіоціанатоамідів (**1, 2**) характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер: сполуки (**1a, b**) – дублети дублетів при 7.64-7.52 і 7.34-7.22 м. ч. (*орто*- і *мета*-протони дифенілового фрагменту), сполуки (**2a, b**) – синглети при 7.64-7.57 м. ч. (феніленовий фрагмент). Протони метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами виявляються двома дублетами дублетів при 3.28-3.25 і 3.06-3.05 м. ч. у випадку продуктів бістіоціанатоарилування акриламідів (**1a, 2a**), та двома дублетами при 3.49 і 3.14 м.ч. для продуктів бістіоціанатоарилування метакриламідів (**2a, b**). ЯМР ¹H спектри сполук (**1a, 2a**) додатково містять сигнали протонів метинових груп, зв'язаних з тіоціанатними, у вигляді триплетів при 4.33-4.25 м.ч., а сполук (**1a, b**) – протонів метильних груп (синглети при 1.85-1.84 м.ч.). Протони NH₂-груп амідного фрагменту утворюють два синглети в ділянці 8.15-7.45 м.ч.

ЯМР ¹H спектри сполук (**3a, b**) містять сигнали протонів ароматичного *m*-феніленового ядра (три дублети при 7.48, 7.41 і 7.32 м.ч.), протонів метиленової групи, зв'язаної з ароматичним ядром (дублети дублетів при 3.35 м.ч.), протонів метильної групи метакриламідного фрагменту (синглети при 1.80 м.ч.) та протонів NH₂-груп амідного фрагменту (два широкі синглети при 6.07 і 5.88 м.ч.). Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів вказує на наявність в структурі молекул лише одного пропіонамідного фрагменту внаслідок утворення в процесі реакції моноадуктів тіоціанатоарилування.

Таким чином, взаємодія тетрафлуороборатів 4,4'-дифеніл-, 1,4- та 1,3-феніленбісдіазонію з амідами акрилової та метакрилової кислот у присутності роданіду калію відбувається неоднозначно і супроводжується утворенням бістіоціанатоамідів у першому та другому, або продуктів тіоціанатоарилування за участю однієї і заміщення на тіоціанатну іншої діазогрупи в останньому випадку. При цьому структура арильного фрагменту не впливає на регіональність реакції та прояв амбідентності роданід-аніоном. Тому, взаємодія тетрафлуороборатів тетразонію, одержаних на основі бензидину та *n*-фенілендіаміну, з акриламідом та метакриламідом у присутності роданідів за умовами реакції та виходами цільових продуктів суттєвим чином не відрізняється від фенілдіазонієвих солей.

Одержані експериментальні дані свідчать, що у випадку використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 1,3-феніленбісдіазонію, тіоціанатоарилування амідів □, □-ненасичених кислот відбувається за участю однієї діазогрупи. Ймовірним поясненням такої хемоселективності реакцій є достатньо висока реакційна здатність арилюючого реагенту та нуклеофільність тіоціанат-аніона. Температурний режим реакцій тіоціанатоарилування та заміщення діазогрупи на тіоціанатну є достатньо близьким, що визначає паралельне та інтенсивне проходження даних конкуруючих процесів. Поряд з цим, реакційні центри (діазогрупи) арилюючого реагенту, знаходячись в 1,3-положенні, характеризуються суттєвим взаємовпливом, результатом якого є перерозподіл електронної густини в ароматичній системі, що інактивує процес утворення проміжних арилалкільних радикалів. Тому, в умовах реакції тіоціанатоарилування, для якої швидкість генерування арильних радикалів є достатньо високою, проміжний інтермедіат (арилалкільний бірадикал) стабілізується за рахунок приєднання SCN-групи до

ароматичного ядра, що для конкуруючих реакцій, які відбуваються практично в однаковому температурному діапазоні, є більш енергетично та стерично вигідним напрямком.

Отже, реакції тіоціанатоарилування амідів α,β -ненасичених карбонових кислот, за умов використання як арилюючих реагентів солей арилтетразонію, є зручним методом синтезу поліфункційних арилзаміщених моно- та бістіоціанатоамідів. З огляду на значний синтетичний потенціал даних сполук та їх перспективність в плані біологічної активності актуальним є продовження досліджень в напрямку вивчення інших арилтетразонієвих солей в реакціях тіоціанатоарилування.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (**1-3**) записані у вазеліновій олії на спектрометрі SPECORD M80 в діапазоні 4000-400 cm^{-1} . Спектри ЯМР ^1H отримані в DMSO-d_6 та CDCl_3 на приладі Varian Mercury (400 МГц), зовнішній стандарт – ТМС. Елементний аналіз проводили за стандартними методиками. Дані елементного аналізу відповідають брутто-формулам. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Silufol UV-254 (елюенти бензол : метанол (3:1), метанол : ацетон (2:1), метанол : бензол : ацетон (1:2:1)).

3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанатопропіонамід) (1a). До 2.8 г (0.04 моль) акриламід, 1.4 г (0.004 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 4.0 г (0.041 моль) роданіду калію в 100 мл водно-ацетонової (1:3) суміші додавали впродовж 1 год. 7.5 г (0.0195 моль) тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію. Азот виділявся при $-18 \div -20^\circ\text{C}$ впродовж 1 год. Після завершення виділення азоту в реакційну суміш додавали 30 мл води і екстрагували 50 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним хлоридом кальцію. Після упарювання етеру залишок витримували при -20°C впродовж 3 діб, в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізували з метанолу і одержали 4.03 г (50%) сполуки (**1a**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 155°C . ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 3396 ($-\text{NH}_2$), 2160 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1672 ($\text{C}=\text{O}$), 816 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.): 7.75 с, 7.48 с (4H, NH_2), 7.53 д, 7.23 д (8H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$), 4.23 т (2H, $\text{CH}(\text{SCN})$), 3.25 дд, 3.07 дд (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$).

3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанато-2-метилпропіонамід) (1b) Синтез проводили аналогічно сполуці (**1a**), вводячи у взаємодію 3.9 г (0.04 моль) метакриламід, і одержали 5.0 г (58%) сполуки (**1b**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 186°C . ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 3392 ($-\text{NH}_2$), 2164 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 812 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.): 8.06 с, 7.78 с (4H, NH_2), 7.44 д, 7.19 д (8H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$), 3.43 д, 3.07 д (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), 1.85 с (6H, CH_3).

3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-тіоціанатопропіонамід) (2a). До 4.8 г (0.068 моль) акриламід, 2.3 г (0.0068 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 6.6 г (0.068 моль) роданіду калію в 200 мл водно-ацетонової (1:3) суміші додавали впродовж 1.5 год. 10.1 г (0.033 моль) тетрафлуороборату 1,4-феніленбісдіазонію. Азот виділявся при $-25 \div -20^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Після завершення виділення азоту в реакційну суміш додавали 50 мл води і екстрагували 100 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним хлоридом кальцію. Після упарювання етеру залишок витримували при -20°C впродовж доби, в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізували з метанолу і одержали 3.1 г (46%) сполуки (**2a**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 117°C . ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 3396 ($-\text{NH}_2$), 2156 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 808 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.): 7.90 с, 7.64 с (4H, NH_2), 7.57 с (4H, C_6H_4), 4.33 т (2H, $\text{CH}(\text{SCN})$), 3.28 дд, 3.06 дд (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$).

3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-метил-2-тіоціанатопропіонамід) (2b) Синтез проводили аналогічно сполуці (**2a**), вводячи у взаємодію 5.8 г (0.068 моль) метакриламід, і одержали 3.8 г (54%) сполуки (**2b**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 123°C . ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 3408 ($-\text{NH}_2$), 2152 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 812 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.): 7.95 с, 7.62 с (4H, NH_2), 7.64 с (4H, C_6H_4), 3.49 д, 3.15 д (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), 1.84 с (6H, CH_3).

2-Тіоціанато-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонамід (3a). До 2.1 г (0.03 моль) акриламід, 1.0 г (0.003 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 2.9 г (0.03 моль) роданіду калію в 140 мл водно-ацетонової (1:2.5) суміші додавали впродовж 30 хв. 4.5 г (0.015 моль) тетрафлуороборату 1,3-феніленбісдіазонію. Азот виділявся при $-25 \div -20^\circ\text{C}$ впродовж 45 хв. Після завершення виділення азоту в реакційну суміш додавали 40 мл води і екстрагували 75 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним сульфатом магнію. Після упарювання етеру залишок витримували при -25°C впродовж доби, в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізували з метанолу і одержали 1.6 г (42%) сполуки (**3a**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 141°C . ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 3400 ($-\text{NH}_2$), 2160, 2148 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 816 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.): 6.14 с, 5.97 с (2H, NH_2), 7.51 д, 7.44 д і 7.37 д (4H, C_6H_4), 4.34 дд (2H, $\text{CH}(\text{SCN})$), 3.31 дд, 3.14 дд (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$).

2-Тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонамід (3b). Синтез проводили аналогічно сполучі (3a), вводячи у взаємодію 2.6 г (0.03 моль) метакриламід, і одержали 2.2 г (54%) сполуки (3b) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 153°C. ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 3396 ($-\text{NH}_2$), 2160, 2152 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 812 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.) (розчинник – CDCl_3): 6.07 с, 5.88 с (2H, NH_2); 7.48 д, 7.41 д і 7.32 д (4H, C_6H_4), 3.35 дд (2H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), 1.80 с (3H, CH_3).

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодію тетрафлуороборатів арилтетразонію на основі бензидину, 1,4- та 1,3-фенілендіамінів з амідами акрилової та метакрилової кислот в умовах реакції купрокаталітичного тіоціанатоарилування. Встановлено, що утворення продуктів даної реакції визначається будовою діазосполуки та її реакційною здатністю. Показано, що у випадку використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 1,3-феніленбисдіазонію реакція відбувається з утворенням продуктів монотіоціанатоарилування і нуклеофільного заміщення іншої діазогрупи на тіоціанатну.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие тетрафтороборатов арилтетразония на основе бензидина, 1,4 - и 1,3-фенилендиамин с амидами акриловой и метакриловой кислот в условиях реакции купрокаталитического тиоцианатоарилування. Установлено, что образование продуктов данной реакции определяется строением диазосоединения и его реакционной способностью. Показано, что в случае использования в качестве арилирующего реагента тетрафторобората 1,3-фениленбисдиазония реакция протекает с образованием продуктов монотиоцианатоарилування и нуклеофильного замещения другой диазогруппы на тиоцианатную.

SUMMARY

The interaction of aryltetrazonium tetrafluoroborates from benzidine, 1,4 - and 1,3-phenylenediamine with acrylamide and methacrylamide in conditions of copper-catalyst thiocyanatoarylation reaction was studied. The formation of products of this reaction is determined by the structure of the diazo compound and its reactivity. It was shown that in case of usage of 1,3-phenylenebisdiazonium tetrafluoroborate as arylation reagent the reaction proceeds with the formation of monothiocyanoarylated products and nucleophilic substitution of other diazo-group by thiocyanate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна / А. В. Домбровский // Усп. химии. – 1984. – Т. 53, Вып. 10. – С. 1625–1645.
2. Реакции хлористого бифенилдиазония и его производных с непредельными соединениями / Н. И. Ганущак, Б. Д. Гришук, К. Г. Ташук [и др.] // Журн. общ. химии. – 1972. – Т. 42, Вып. 12. – С. 2549–2559.
3. Тетрахлоркупрати біфенілтетразонію в реакціях хлордediaзоніювання / М. Б. Ляхович, І. С. Федорович, М. Д. Обушак [та ін.] // Вісник Львівського ун-ту [Серія: хімія]. – 1992. – Вип. 32. – С. 113–116.
4. Комплексы хлорида меди (II) с 4,4'-бисдиазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, И. С. Федорович, М. Б. Ляхович [и др.] // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 10. – С. 1522–1527.
5. Хлорарилування непредельних соединений 4,4'-бисдиазоний-3,3'-дихлордифенилметан дихлоридом / И. С. Федорович, Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович [и др.] // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 3. – С. 400–402.
6. О взаимодействии солей м-фениленбисдиазония с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак, А. И. Лесюк [и др.] // Журн. орг. химии. – 1997. – Т. 33, Вып. 4. – С. 490–493.
7. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2008. – Т. 6, Вип. 3(23). – С. 16–32.
8. Ганущак Н. И. Взаимодействие акрилатов с 4,4'-тетразонийдиарилами и О,О-диалкилдитиофосфатами калия / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, И. С. Федорович // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, №9. – С. 970–972.

Поступило до редакції 17.05.2012 р.

Б. М. Петрушка, В. С. Барановський, Б. Д. Гришук
Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка

УДК 547.53:311.37

РЕАКЦІЇ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ АРИЛДІАЗОНІЮ З МАЛЕЇНОВИМ ТА ЦИТРАКОНОВИМ АНГІДРИДОМ У ПРИСУТНОСТІ РОДАНІД-АНІОНІВ

Ненасичені дикарбонові кислоти та їх похідні на сьогоднішній день епізодично досліджені лише в реакції Меервейна [1, 2] і практично не вивчені в реакції аніонарилування [3]. Зокрема, в роботах Х. С. Рондестведта [4-6] досліджено взаємодію хлоридів арилдіазонію з малеїновою кислотою, а також її естерами, динітрилом та імідом. Встановлено, що при рН середовища 3-4 утворюються продукти