

ХЛОР-, БРОМ- ТА ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ 3-ХЛОРБУТЕНУ-1

© Грищук Б.Д., Тулайдан Г.М., 2008

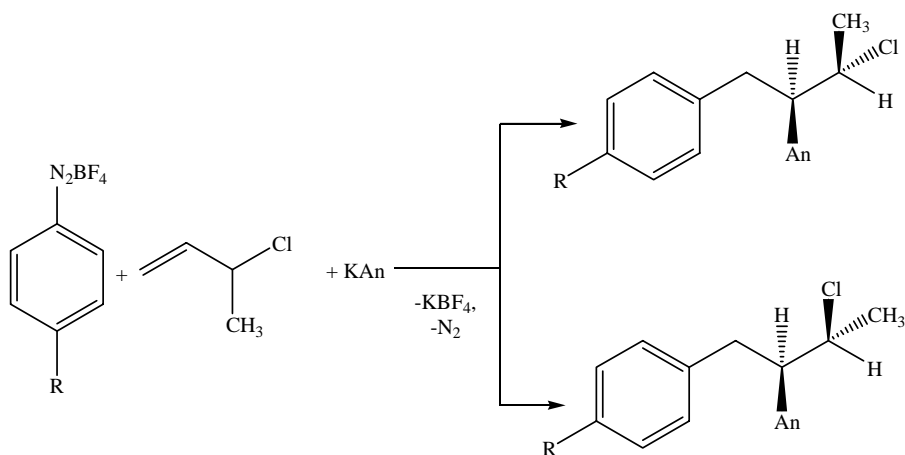
Вперше досліджено хлор-, бром- та тіоціанатоарилювання 3-хлорбутену-1. Методом ЯМР¹H спектроскопії встановлено, що 2-хлор(бром, тіоціанато)-1-арил-3-хлорбутани утворюються у вигляді суміші еритро- і трео-діастереомерів у співвідношенні 2,5:1. На співвідношення діастереомерів не впливає природа аніона, що вводиться у молекулу ненасиченої сполуки.

For the first time the chloro-, bromo- and thiocyanatoarylation of 3-chlorobutene-1 was investigated. It was found, that 2-chloro (bromo, thiocyanato)-3chlorobutanes where formed in mix of erythro- and threo-isomers in ratio of 2,5:1. The ratio of diastereomers is not influenced with the nature of anion which was entered into molecule of unsaturated compound.

Раніше у роботах [1–4] досліджено галоген- та тіоціанатоарилювання 3-хлор- і 2-метил-3-хлорпропену та встановлено матеріальний баланс цих реакцій. Виходи продуктів аніонарилювання на основі 2-метил-3-хлорпропену більші, ніж у випадку хлористого алілу, що пояснюється більшою стабільністю проміжних жирно-ароматичних радикалів [5, 6].

З метою встановлення значення переміщення метильної групи у кінець алільного фрагмента на регіо- та стереонаправленість реакції аніонарилювання в ній вперше досліджено 3-хлорбутен-1 [7].

Встановлено, що тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з 3-хлорбутеном-1 у водно-ацетоновому (1:4) середовищі у присутності хлориду (броміду, роданіду) калію з виділенням азоту діазогрупи і приєднанням арильної групи та аніона за місцем розриву кратного зв'язку, з утворенням 2-хлор(бром, тіоціанато)-1-арил-3-хлорбутанів (1-6):



(1-6)

R = H (1, 3, 4), CH₃(2, 5), CH₃O (6); An = Cl (1, 2), Br (3), SCN (4-6)

Тіоціанатоарилювання 3-хлорбутену-1 відбувається при $-5\div 5^{\circ}\text{C}$, бромарилювання – при $15\div 20^{\circ}\text{C}$, а хлорарилювання – при $20\div 25^{\circ}\text{C}$. Необхідною умовою перебігу реакції є наявність каталізатора – солей купруму. Оптимальне співвідношення реагентів: сіль діазонію – ненасичена сполука – аніоноідний реагент – каталізатор становить 0.15:0.2:0.15:0.015. Виходи 2-хлор(бром, тіоціанато)-1-арил-3-хлорбутанів становлять 39–60 %. Виходи, константи, дані елементного аналізу, ІЧ та ЯМР ¹H спектрів 2-хлор(бром, тіоціанато)-1-арил-3-хлорбутанів подано у табл. 1.

**Виходи, константи, дані елементного аналізу,
ІЧ та ЯМР ¹H спектів 2-хлор(бром, тіоціанато)-1-арил-3-хлорбутанів (1-6)**

№	Вихід, %	Т. кип., °C (1 мм.рт.ст)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _b		Знайдено Cl, %	Обчислено Cl, %	Формула	ІЧ спектр, ν, см ⁻¹	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д.
					знайдено	обчислено					
1	60	80	1.5436	1.1745	54.56	54.68	35.02	34.91	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂	C-Cl (745)	7.35-7.27 м (5H, C ₆ H ₅); 4.53-4.49 м (1H, CHCl); 4.48-4.43 м (1H, CH(CH ₃)Cl); 3.28 дл, 2.89 дл (2H, CH ₂ -Ph); 1.58 д (J _{HH} =5.2 Гц) (3H, CH ₃).
2	55	118-120	1.5334	1.1423	59.03	59.50	32.40	32.66	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂	C-Cl (802)	7.21-7.07 м (4H, C ₆ H ₄); 4.49-4.45 м (1H, CHCl); 4.44-4.40 м (1H, CH(CH ₃)Cl); 3.25-3.19 м, 2.90- 2.82 м (2H, CH ₂ -Ph); 2.26 с (3H, п-CH ₃ C ₆ H ₄); 1.57 д (J _{HH} =5.2 Гц) (3H, CH ₃).
3	48	82-84	1.5532	1.3786	57.48	57.56	14.40	14.32	C ₁₀ H ₁₂ BrCl	C-Cl (745) C-Br (575)	7.33-7.26 м (5H, C ₆ H ₅); 4.57-4.52 м (1H, CHBr); 4.48-4.42 м (1H, CHCl); 3.34 дл, 2.99 дл (2H, CH ₂ -Ph); 1.61 д (J _{HH} =5.2 Гц) (3H, CH ₃).
4	45	116-118	1.5686	1.2430	62.10	62.37	15.51	15.71	C ₁₁ H ₁₂ CIN ₃	C-Cl (748) SCN (2135)	7.37-7.24 м (5H, C ₆ H ₅); 4.62-4.57 м (1H, CHCl); 4.07-4.01 м (1H, CH(SCN)); 3.25 дл, 2.93 дл (2H, CH ₂ -Ph); 1.55 д (J _{HH} =5 Гц) (3H, CH ₃).
5	40	158-160	1.5622	1.1612	66.98	67.20	14.85	14.79	C ₁₂ H ₁₄ CIN ₃	C-Cl (805) SCN (2135)	7.23-7.10 м (4H, C ₆ H ₄); 4.57-4.52 м (1H, CHCl); 4.03-3.98 м (1H, CH(SCN)); 3.21-3.17 м, 2.94- 2.86 м (2H, CH ₂ -Ph); 2.27 с (3H, п-CH ₃ C ₆ H ₄); 1.54 д (J _{HH} =5.2 Гц) (3H, CH ₃).
6	39	170-172	1.5622	1.2262	68.84	69.05	13.24	13.86	C ₁₂ H ₁₄ CIN ₃ O ₂	C-Cl (828) SCN (2130)	7.25-6.87 м (4H, C ₆ H ₄); 4.58-4.52 м (1H, CHCl); 4.02-3.96 м (1H, CH(SCN)); 3.79 с (3H, п- CH ₃ O ₂ C ₆ H ₄); 3.22-3.18 м, 2.91-2.84 м (2H, CH ₂ - Ph); 1.53 д (J _{HH} =5.4 Гц) (3H, CH ₃).

Зменшення виходів продуктів аніонарилювання 3-хлорбутену-1 порівняно з хлористим алілом та 2-метил-3-хлорпропеном узгоджується з даними робіт [4–6] і визначається стабільністю проміжного жирно-ароматичного радикала.

Продукти аніонарилювання виділені у вигляді суміші *еритро*- і *трео*-діастереомерів у співвідношенні 2,5:1, яке встановлене за даними ЯМР ^1H спектрів. У *трео*-ізомеру сигнали протонів метильної групи зміщені у сильнішу область (~ 0.04 м.д.), порівняно з *еритро*-ізомером, що зумовлено екрануванням її з боку атома водню метинової групи, зв'язаного з атомами хлору, бромю або тіоціанатною групою.

Аналіз ЯМР ^1H спектрів реакційних сумішей свідчить, що таке співвідношення діастереомерів залишається незмінним під час виділення продуктів аніонарилювання в індивідуальному стані методом фракційної перегонки. На співвідношення діастереомерів не впливає природа аніона, що вводить у молекулу 3-хлорбутену-1, тобто явище асиметричної індукції не спостерігається.

Отже, на прикладі 3-хлорбутену-1 показано, що у ненасичених сполук, які містять асиметричний атом карбону, приєднання арильного радикала та аніона переважно проходить з утворенням просторово вигідного *еритро*-ізомеру, в якому аніон- та об'ємніша функціональна група вихідного хірального центра перебуває у *транс*-конфігурації.

Побічним процесом до основної реакції є утворення продуктів реакції Зандмейєра – хлор-, бром- і суміші тіоціанато- та ізотіоціанатоаренів у кількості 20–30 % в розрахунку на сіль діазонію.

Продукти аніонарилювання 3-хлорбутену-1 – жовті мастила зі специфічним запахом. Нагрівання синтезованих тіоціанатів **4-6** не приводить до їхньої ізомеризації в ізотіоціанати.

Будова 2-хлор(бром, тіоціанато)-1-арил-3-хлорбутанів (1-6) узгоджується з даними ІЧ та ЯМР ^1H спектроскопії. В ІЧ-спектрах сполук **1-6** є інтенсивна смуга поглинання в області $745\text{--}828\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням C-Cl, а для сполук **4-6** в області $2130\text{--}2135\text{ см}^{-1}$ спостерігається вузька смуга поглинання тіоціанатної групи.

Сигнали протонів ароматичних ядер 2-хлор(бром, тіоціанато)-1-арил-3-хлорбутанів проявилися мультиплетами в області 7.4-6.9 м.д. Протони метильної групи, що містяться в карбоновому ланцюзі, характеризуються дублетами в області 1.6-1.5 м.д., а сигнали протонів метинових груп, зв'язаних з аніоїдною групою та хлором, характеризуються мультиплетами в областях 4.6-3.9 та 4.6–4.4 м.д. відповідно. Сигнали протонів метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами, проявились дублетами дублетів або мультиплетами при 3.3–3.2 та 3.0–2.8 м. д.

Експериментальна частина. ІЧ-спектри синтезованих сполук записані у тонкій плівці на спектрофотометрі ІКС-29 (ЛОМО, Росія). Спектри ЯМР ^1H зняті в DMSO-d_6 на приладі Varian Mercury (США), робоча частота 400 МГц, зовнішній стандарт – ТМС. Індивідуальність синтезованих сполук здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 елюент: гексан – діетиловий етер – хлороформ – 1:1:2.

2,3-дихлор-1-фенілбутан (1)

До 0.15 моля 3-хлорбутену-1, 0.015 моля хлориду купруму (II), 0.15 моля хлориду калію в 160 мл водно-ацетонового (1:4) розчину додавали упродовж 50 хв. 0.15 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання ефіру і перегонки залишку у вакуумі одержали 3.2 г (19 %) хлорбензолу і 18.28 г (60 %) сполуки **1**. Аналогічно отримали сполуку **2**.

2-Бром-1-феніл-3-хлорбутан (3)

До 0.15 моля 3-хлорбутену-1, 0.015 моля броміду купруму (I), 0.15 моля броміду калію в 160 мл водно-ацетонового (1:4) розчину додавали протягом 40 хв 0.1 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся протягом 5 год. при $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання ефіру і перегонки залишку у вакуумі одержали 5,4 г (23 %) бромбензолу і 18,56 г (50 %) сполуки **3**.

2-Тіоціанато-1-феніл-3-хлорбутан (4)

До 0.15 моля 3-хлорбутену-1, 0.015 моля $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.15 моля тіоціанату калію в 160 мл водно-ацетонового (1:4) розчину додавали протягом 40 хв 0.1 моля тетрафлуороборату фенлдіазонію. Азот виділявся 4 год при $-5 \div +5^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили CaCl_2 . Після упарювання ефіру і перегонки залишку у вакуумі одержали 9.2 г (26 %) суміші фенілтіоціанату та фенілізотіоціанату, а також 18.38 г (52 %) сполуки **4**. Аналогічно синтезовані сполуки **5** і **6**.

1. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Гануцак Н.И., Кудрик Е.Я., Бруш Д.М. Тиоцианато- и хлорариллирование хлористого и бромистого аллилов // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – Вып.7. – С. 1655 – 1658. 2. Горбовий П.М., Тулайдан Г.М., Грищук Б.Д. Дослідження реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з 2 – метил – 3 – хлорпропеном в присутності родан – групи. // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2006. – Вып.10. – С. 3 – 7. 3. Горбовий П.М., Тулайдан Г.М., Грищук Б.Д. Реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з 2 – метил – 3 – хлорпропеном в присутності хлориду і бромиду калію. // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – Вып. 11. – С.6 – 8. 4. Горбовий П.М., Тулайдан Г.М., Грищук Б.Д. Дослідження реакції хлор- і бромарилування 2 – метил – 3 – хлорпропену методом високоефективної рідинної хроматографії // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – Вып. 12. – С. 59 – 62. 5. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Гануцак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов // Усп. химии. – 1994. – Т. 63. – Вып. 3. – С. 269 – 273. 6. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Гануцак Н.И. О механизме каталитических реакций ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов // Тез. докл. VI Российской конф. Механизмы каталитических реакций. – Москва. – 2002. 2. – С.105. 7. Грищук Б.Д., Горбовий П.М., Барановський В.С. Напрямки функціалізації ненасичених сполук реакцією аніонарилування // Тез. доп. XXI Укр. конф. з органічної хімії. – Чернігів. – 2007. – С. 29.