

УДК 547.638+547.556.7

РАЗВИТИЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕРВЕЙНА

Домбровский А. В.

Изложено развитие изучения реакции Meerweina, рассмотрены и обобщены катализируемые солями переходных металлов реакции анион-арилирования и арилирования непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. Обсуждены современные представления о механизме этих реакций и возможности их использования в органическом синтезе.

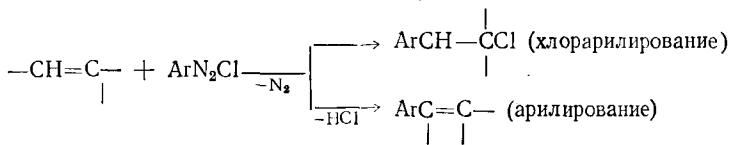
Библиография — 144 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1625
II. Механизм реакции	1626
III. Факторы, определяющие эффективность реакции	1628
IV. Новейшие данные о реакции Meerweina	1629

I. ВВЕДЕНИЕ

Меервейн [1] в 1939 г. описал катализируемую хлоридом меди(II) реакцию непредельных соединений с арилдиазонийхлоридами (АДХ), в результате которой элиминируется азот диазогруппы, причем водород при sp^2 -атоме углерода замещается на арильную группу, либо к кратной связи присоединяются арильная группа и атом хлора. Впоследствии эти реакции были названы арилированием и хлорарилированием соответственно [2].



Реакция Меервейна оказалась весьма ценным синтетическим методом, позволяющим получать в одну стадию при невысоких температурах из очень большого числа доступных и дешевых непредельных соединений и ароматических аминов жирно-ароматические олефины и полифункциональные соединения, которые в свою очередь могут быть использованы во многих превращениях в органическом синтезе для получения веществ, представляющих практический интерес.

Дальнейшим развитием этой реакции явились совершенствование методик, расширение круга использованных непредельных и ароматических диазосоединений, содержащих анионы Cl^- , Br^- , CN^- , HO^- , BF_4^- , MeCOO^- , SO_4H^- , NO_3^- и др. Хлорарилирование можно рассматривать как частный (хотя и наиболее распространенный) случай общей реакции анион-арилирования непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. Далее оказалось, что кроме CuCl_2 реакцию катализирует CuCl и другие соли, преимущественно галогениды переходных металлов.

Со времени открытия реакции Меервейна появилось, преимущественно в Советском Союзе, несколько сот публикаций как экспериментального, так и теоретического характера, касающихся реакций хлорарилирования и арилирования непредельных соединений. Первое обобщенное рассмотрение реакций непредельных соединений с ароматическими диазосоединениями содержалось в работе [3]. Затем были опубликованы обзоры [4–6], охватывающие литературу в основном до 1970 г., в ко-

торых достигнутые результаты не нашли полного отражения. В настоящем обзоре рассматриваются и обобщаются литературные данные вплоть до 1983 г. Данные более ранних исследований привлекаются лишь по мере необходимости.

II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Механизм реакции Meerweina дискутируется длительное время. Было неясно, является ли реакция ионной или радикальной. Спорным также был вопрос, что является в действительности катализатором — CuCl_2 или CuCl ; в отсутствие этих солей в большинстве случаев не идет ни хлорарилирование, ни арилирование. Требовались теоретические и экспериментальные объяснения ряда побочных реакций и продуктов, сопровождающих хлорарилирование и арилирование. В разное время предлагались варианты механизма этой реакции, основанные на теоретических и экспериментальных исследованиях разного научного уровня. Предложенный Meerweinom [1] и другими исследователями [2—4] полярный механизм по ряду причин оказался неприемлемым. Как в ранних, так и в более поздних работах большинство исследователей этой реакции пришло к выводу, что реакция Meerweina подобно реакции Зандмейера катализируется галогенидами меди(I) и проходит по радикальному механизму [7, 8].

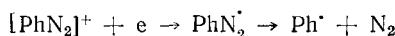
Реакцию Meerweina, по-видимому, следует рассматривать как расширенный вариант реакции Зандмейера, которая в этом случае протекает в присутствии непредельного соединения. В реакции Зандмейера арильные радикалы и атомы галогена соединяются в арилгалогениды. В присутствии же непредельного соединения эти частицы взаимодействуют с кратными связями, образуя продукты хлорарилирования и арилирования. Участие молекул непредельного соединения, взаимодействующих с арилдиазонием и катализатором, по-видимому, приводит к возникновению в простейшем случае тройного реакционного комплекса [9], что в свою очередь вносит корректизы в механизм всего процесса.

Известно, что галогениды переходных металлов, в том числе и галогениды меди, с арилдиазонийхлоридами образуют комплексы (двойные соли) [10—14], которые относительно устойчивы в водно-органических растворах на холоду и при комнатной температуре, но начинают разлагаться после прибавления к ним непредельного соединения. Методами УФ- и ИК-спектроскопии показано [15], что в таких двойных солях между ионами металла и азотом диазогруппы существует химическая связь. С другой стороны, известно, что галогениды меди(I) образуют π-комpleксы с многими олефинами даже в водной среде. Такие комплексы реагируют с АДХ, образуя продукты реакции Meerweina. Устойчивость комплексов уменьшается в ряду $\text{CuCl} > \text{CuBr} > \text{CuI}$; цианид CuCN комплексов не образует и не катализирует реакцию Meerweina [16]. В связи с этим реакцию Meerweina и катализитическое действие в ней галогенидов меди следует рассматривать как радикальное окислительно-восстановительное присоединение к олефинам [17], механизма которого включает ряд последовательных элементарных реакций, приводящих к главным и побочным продуктам. Наиболее логичный и экспериментально обоснованный механизм взаимодействия системы АДХ — хлорид меди — непредельное соединение предложен в работе [18] (реакции (1)–(8)).

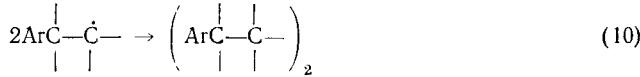
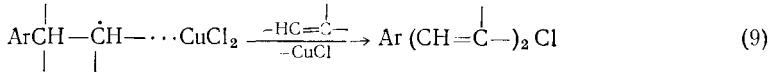
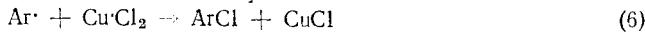
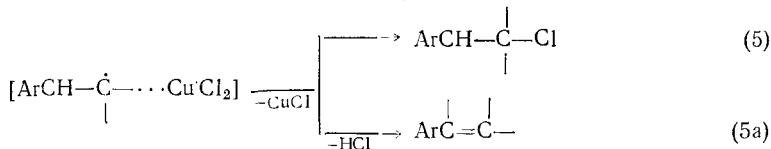
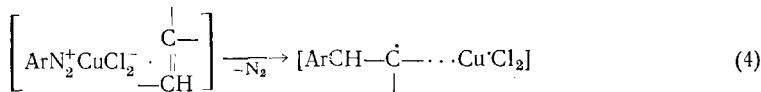
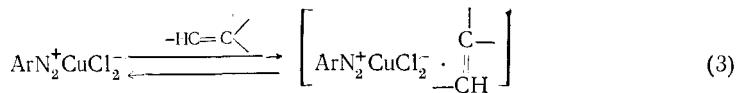
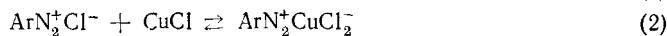
В классических условиях реакции Meerweina используется водно-ацетоновый раствор CuCl_2 , восстановление которого ацетоном до CuCl хорошо известно [19] (реакция (1)). По-видимому, генерируемый в момент реакции CuCl более активен, чем заранее приготовленный препарат. Образовавшийся по ходу реакции или введенный в виде готового реагната CuCl образует двойную соль с АДХ (реакция (2)), в которой диазогруппа координируется с комплексным анионом CuCl_2^- ; такие комплексы известны для хлоридов переходных металлов [20]. Двойная соль далее образует с олефином ($-\text{CH}=\text{C}\swarrow$) тройной реакционный комплекс, в котором диазогруппа и олефин соединены с ионом меди в со-

ответствии с его координационным числом, равным двум (реакция (3)). Детали связывания и геометрия частиц внутри тройного комплекса пока неизвестны.

Признаком начала реакции является выделение азота (за счет его элиминирования из диазогруппы), которое начинается только после прибавления олефина. При поляризующем действии иона меди и олефина катион арилдиазония восстанавливается в радикал Ar^{\cdot} . Электрохимическое восстановление солей арилдиазония на катоде из Cu, Fe и других металлов в присутствии непредельных соединений показало [21], что при этом генерируются арильные радикалы, взаимодействующие с π-связью олефина. В этом случае первоначально диазониевый катион восстанавливается по одноэлектронному механизму в арилдиазониевый радикал, который затем разлагается на радикал Ar^{\cdot} и свободный азот [21–23]:



Без выхода в объем среды радикал Ar^{\cdot} с олефином образуют жирно-ароматический радикал (реакция (4)), который при взаимодействии с CuCl_2 в результате переноса радикала Cl^{\cdot} дает продукт хлорарилирования (реакция (5)). Если в алифатической части жирно-ароматического радикала при α -атоме углерода имеется атом водорода, то последний и атом хлора могут отщепляться в виде HCl (реакция (5a)), что может служить одним из объяснений механизма арилирования [6]. Не исключено, что в олефине атом водорода или другой лиганд могут замещаться на радикал Ar^{\cdot} непосредственно.



Таким образом, в условиях «купрокатализа» хлорарилирование проходит как редокс-инициируемое свободнорадикальное присоединение, проходящее через стадию образования комплексных интермедиатов катализатора с диазосоединением и непредельным соединением.

Если по каким-либо причинам радикалы Ar^{\cdot} и Cl^{\cdot} выходят из внутренней сферы реакционного комплекса, то происходят побочные реакции, в первую очередь образование ArCl (реакция Зандмейера), ароматических углеводородов и фенолов (реакции (6)–(8)). Реакция Meerweina также сопровождается образованием смол, теломеров и аддитивных димеров. Теломеры образуются, если жирно-ароматический радикал реагирует со следующей молекулой мономерного олефина, а затем с радика-

лом CuCl_2 (реакция (9)). В этом случае подобно полимеризации непредельных соединений на катализаторах с переменной валентностью получаются теломеры, которые при известных условиях могут оказаться главными продуктами реакции [24—29]. Аддитивные димеры возникают вследствие рекомбинации тех же жирно-ароматических радикалов (реакция (10)) [30, 31].

Арилирование формально представляет собой замещение атома водорода при углероде кратной связи на арильный радикал диазосоединения. По-видимому, арилирование в большинстве случаев следует рассматривать как процесс присоединения — элиминирования, что доказывается чисто химическим путем. Было показано [32], что α -хлорстирол при взаимодействии с АДХ гладко и с хорошими выходами дает α -хлорстильбены $\text{PhCBr}=\text{CHAr}$ ($\text{Ar}=\text{Ph}$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$). Если в реакции используется α -бромстирол, то практически с количественными выходами получаются те же α -хлорстильбены [33]:



Следовательно, арилирование α -галогенстиролов протекает через стадию присоединения группы Ar и атома Cl арилдиазония по этиленовой связи. Поскольку в аддукте, полученном из α -бромстирола, связь C—Cl прочнее, чем связь C—Br, при самопроизвольном разложении неустойчивого промежуточного аддукта отщепляется HBr, а не HCl, и в результате получается α -хлорстильбен.

III. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ

Эффективность реакции, т. е. выходы продуктов хлорарилирования и арилирования, зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются следующие.

Непредельный компонент (олефин). Обычно хорошо реагируют винильные мономеры $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{X}$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}_2$, у которых этиленовая связь активирована одной или двумя электроноакцепторными группами ($\text{X}=\text{Cl}$, CN, Ar, $=\text{C}=\text{CH}_2$, COR, COOH, COOAlk и т. п.). Из-за высокой способности галогенидов меди к переносу радикальных цепей такие мономеры не образуют высокомолекулярных соединений. Этилен, ацетилен и их замещенные, содержащие электронодонорные группы, реагируют плохо. Также трудно вступают в реакции непредельные соединения $\text{RHC}=\text{CHR}$ кратная связь которых блокирована.

Арилдиазониевый компонент. Лучшие результаты дают в большинстве случаев АДХ (для реакции берут концентрированные, даже насыщенные, водные растворы), которые способны образовывать комплексы с галогенидами меди. Арилдиазониевые соли, содержащие другие анионы, обычно дают более низкие выходы продуктов хлорарилирования и арилирования.

Лучшие выходы продуктов получаются, если в *пара*-положении ароматического ядра имеются заместители, независимо от проявляемых ими электронных эффектов; *ортого*- и *мета*-замещенные дают более низкие выходы.

Помимо солей арилдиазония (в том числе борфторидов [34, 35]) для арилирования олефинов предлагались другие соединения, образующие арильные радикалы, например перекись бензоила, перекиси арилгидразонов, 1-арил-3,3-диметилтриазены, N-нитрозоацетанилиды, диазоамино-бензол, соли диарилиодония, [6]; использовались также арильные радикалы, генерируемые при электрохимическом восстановлении солей диазония [21]. Однако, за исключением арилпалладиевых реагентов [36, 37], такие источники арильных радикалов давали более низкие выходы продуктов арилирования и в большинстве случаев инициировали полимеризацию олефинов [6].

Катализаторы. Кроме галогенидов меди, для хлорарилирования и арилирования применялись соли FeCl_2 [30, 31, 38], HgCl_2 [39], LiPdCl_3 [40], Pd(O) (полученный *in situ*) [41], системы $\text{CuSO}_4+\text{FeSO}_4$,

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}$ [30]. Однако лучшими катализаторами пока остаются CuCl_2 и CuCl , которые берутся в количестве 10—20 мол. % на моль АДХ. Увеличение концентрации катализатора способствует протеканию реакции Зандмейера, а при меньших концентрациях возрастает образование ArH [2, 6].

Катализирующая способность галогенидов меди, солей железа(II) и некоторых других редокс-инициаторов объясняется сравнительно низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала (E) ионов этих металлов; например, $E = 0,16$ эВ для системы $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ и $E = 0,77$ эВ для $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

У ионов металлов, входящих в состав солей FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , CdCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , которые не катализируют или слабо катализируют хлорарилирование и арилирование, значения потенциала E существенно выше [31]. Известны случаи, когда арилирование проходит в отсутствие катализаторов, например при реакциях арилдиазониевых солей с кумарином [1], хинонами, ферроценом [2], что объясняется достаточно низким окислительно-восстановительным потенциалом этих соединений [31].

Растворители. Реакции хлорарилирования и арилирования идут обычно в водно-органической среде при энергичном перемешивании. В отсутствие воды реакции практически не начинаются. В тех случаях, когда арилдиазониевый и олефиновый компоненты растворяются в воде, реакции с успехом осуществляются в водной среде [2, 6]. Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность протекания реакций. Наиболее важным требованием к органическому растворителю является его способность смешиваться с водой, при этом не связывая химически катализатор. Неэффективными оказались такие растворители, как ТГФ, 1,4-диоксан, эфир, ДМФА, ДМСО, пиридин, которые, по-видимому, связывают галогениды меди и другие катализаторы в комплексы, выводя их из сферы реакции [2, 6, 42].

Ацетон, ацетонитрил, сульфолан оказались наиболее подходящими растворителями. Для реакций обычно применяют водно-ацетоновую смесь, объемные соотношения которой варьируют в пределах 3 : 1—7 : 10.

Величина pH среды. В реакциях с солями арилдиазония, содержащими электронодонорные заместители в ароматическом ядре, оптимальными являются среды, близкие к нейтральным ($pH 4—6$). При наличии электроноакцепторных заместителей в ядре требуется большая кислотность среды ($pH 1—2$). Для поддержания и регулирования необходимо значение pH среды предложено вводить в реакционную смесь добавки MeCOONa , CaO , Ca(OH)_2 , NaHCO_3 [2].

Температурный режим. Реакции хлорарилирования и арилирования идут в мягких температурных условиях (от -5 до $+30^\circ\text{C}$). В отдельных случаях выделение азота начинается при -10°C . Если не регулировать температуру, то взаимодействие приобретает бурный характер, температура быстро поднимается, обильно выделяется азот; в таких случаях доминируют реакция Зандмейера и смелообразования.

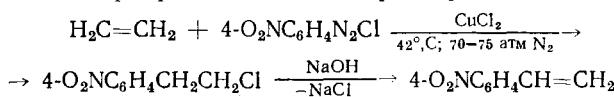
IV. НОВЕЙШИЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИИ МЕЕРВЕЙНА

Ниже рассмотрены не вошедшие в обзоры [2, 3, 6] работы, посвященные реакциям олефинов и их производных с солями арилдиазония. В ряде случаев показано использование продуктов анион-арилования и арилирования в органическом синтезе.

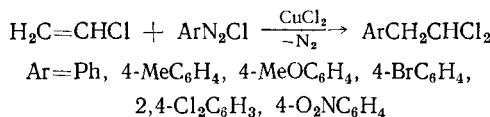
1. Алкены, галогеналкены и некоторые винильные мономеры

Простейшие алкены — этилен, пропилен трудно реагируют даже с наиболее активными АДХ. Лишь в сравнительно жестких условиях в автоклаве этилен с диазотированным 4-нитроанилином образует 1-хлор-2-(4-нитрофенил)этан (45—50%) [43], который при дегидрохлорирова-

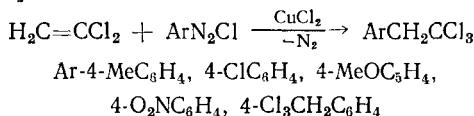
ний количественно превращается в 4-нитростирол [2]:



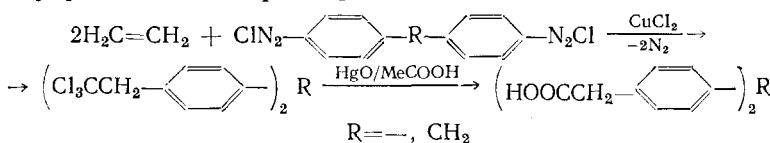
Галогеналкены с атомами галогенов при sp^2 -атоме углерода образуют при взаимодействии с АДХ продукты хлорарилирования; при этом ориентация присоединения к кратной связи соответствует правилу Марковникова. Так, хлористый винил дает 1,1-дихлор-2-арилэтаны (60—70%) [44—46], которые послужили исходными соединениями для получения 4-нитрофенилуксусного альдегида [47], β -хлорстиролов [48], 1,4-бис(β -хлорвинил)бензола и 1,3-диоксолан-4-фенилендуксусного альдегида [46].



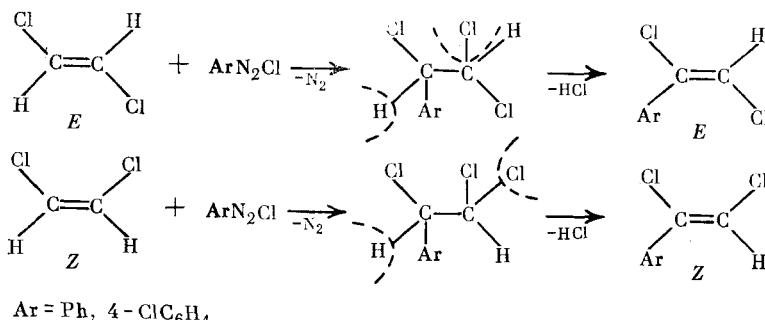
Хлористый винилиден особенно хорошо реагирует с АДХ, образуя 2,2,2-трихлорарилэтаны (~80%) [49], которые оказались удобными реагентами для получения арилуксусных кислот [50] и 1,4-бис(β,β -дихлорвинил)бензола [51].



Хлористый бифенил-4,4'-бис-диазоний реагирует по обеим диазогруппам с двумя молями хлористого винилидена, давая 4,4'-бис-(2,2,2-трихлорэтил)бифенил (30%), который при гидролизе превращается в бифенил-4,4'-бис-уксусную кислоту. Аналогично хлористый винилиден взаимодействует с тетразонийхлоридом, содержащим мостиковую группу между фенильными ядрами [52]:

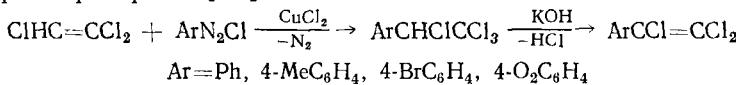


Симметричный дихлорэтилен плохо реагирует с АДХ. При этом реакционная способность *E*-изомера в два раза выше, чем *Z*-изомера. В результате получаются 1,1,2-трихлор-2-арилэтаны (два конформера), которые при щелочном дегидрохлорировании превращаются в *E*- и *Z*-1,2-дихлорарилэтены. Элиминирование HCl происходит за счет отрыва α -водорода и атома хлора из трансоидного β -положения [53]:

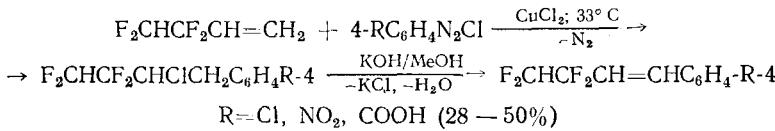


1,3-Дихлор-2-бутен с бензольдиазонийхлоридом дает $\text{MeCCl}_2\text{CH}(\text{Ph})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ с небольшим выходом (~30%) [54], а трихлорэтилен со сред-

ними выходами (~50%) образует 1,1,1,2-тетрахлорарилэтаны, которые под действием спиртового раствора щелочи гладко дегидрохлорируются в α,β,β -трихлорстиролы [55]:

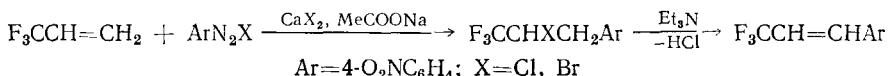


Фторсодержащие олефины реагируют с АДХ обычным образом, образуя аддукты, которые при дегидрохлорировании превращаются в соответствующие фторсодержащие арилпроизводные [56], например:



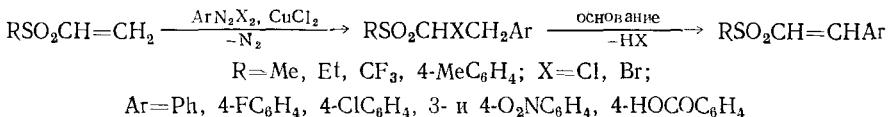
Аналогично реагируют $\text{F}_2\text{CHCF}_2\text{C(Me)=CH}_2$, $\text{F}_2\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF=CF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF=CF}_2$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{CF=CFCI}$; хлортрифторэтилен лишь в сравнительно жестких условиях ($40\text{--}50^\circ\text{C}$, в автоклаве) дает аддукты ArCF_2CFCI (27%), а $\text{H}_2\text{C=CF}_2$ и $\text{F}_2\text{C=CF}_2$ практически не реагируют даже с наиболее активными АДХ [56].

1,1,1-Трифторпропилен с галогенидами 4-нитробензолдиазония образует аддукты (выход 30—40%), которые также легко дегидрогалогенируются и практически с количественными выходами дают 1-трифторметил-2-(4-нитрофенил)этины [57]:



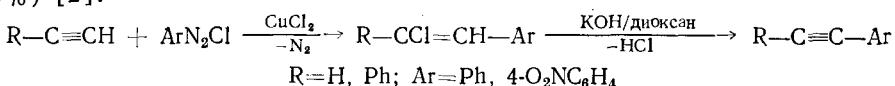
Реакции АДХ (катализатор CuCl_2) с винилсиланами, винилfosфонатом и винилсульфонами также идут с присоединением к винильной части хлора и арильных групп в α - и β -положения соответственно. С выходами 15—37% винилсилан $\text{Ph}_3\text{SiCH=CH}_2$ образует соединения $\text{Ph}_3\text{SiCHClCH}_2\text{Ar}$ ($\text{Ar=4-CIC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-HOCOC}_6\text{H}_4, 3\text{- и 4-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$) [2]; реакции $(\text{EtO})_2\text{P(O)CH=CH}_2$ дают с выходами 45% соединения $(\text{EtO})_2\text{P(O)CHClCH}_2\text{Ar}$ ($\text{Ar=Ph, 4-CIC}_6\text{H}_4$) [58].

Винилсульфоны аналогично реагируют с АДХ, образуя α -галоген- β -арилзамещенные этилсульфоны (выходы до 45%), которые при дегидрохлорировании превращаются с высокими выходами в стирилсульфоны [59—61]:



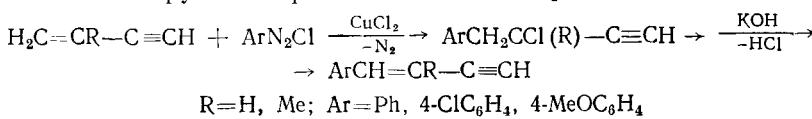
2. Ацетилены

Связь $\text{C}\equiv\text{C}$ в реакциях с АДХ проявляет меньшую активность, чем связь C=C . Сам ацетилен, как и этилен, в условиях реакции Meerweina с 4-нитробензолдиазонийхлоридом образует с небольшим выходом (~20%) продукт хлорарилирования, который дегидрохлорируется спиртовым раствором щелочи нацело, превращаясь в 4-нитрофенилацетилен. Замещенные ацетилены более реакционноспособны. Так, фенилацетилен с хорошими выходами (46—70%) хлорарилируется в α -хлорстильбены, которые при дегидрохлорировании были превращены в толаны (выход 85%) [2]:

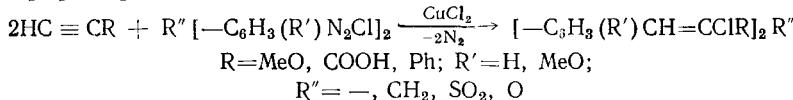


Винил- и изопропенилацетилен реагируют с АДХ по этиленовой связи, образуя хлорарилбутины, которые при дегидрохлорировании превращаются в арилбутенины. Наряду с хлорарилпроизводными в небольших

количествах обнаружены производные аллена [62—64].



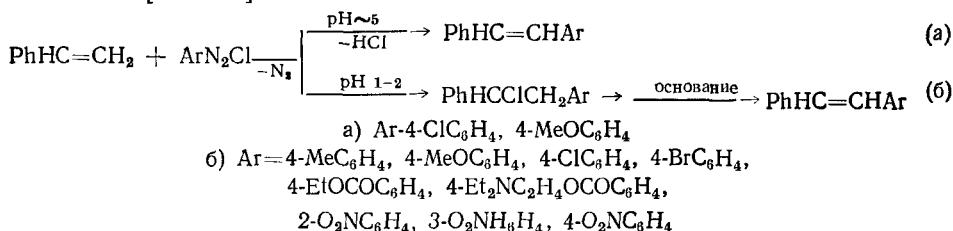
Тетразониевые хлориды на основе 4,4'-диаминобифенила, 4,4'-диамино-3,3'-диметоксибифенила, 4,4'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диаминодифенилового эфира реагируют по ацетиленовой связи с пропаргиловым спиртом, пропаргиловой кислотой и фенилацетиленом (катализатор CuCl) с выделением азота за счет обеих диазогрупп, давая продукты *bis*-хлорарилирования (46—58%) [65]:



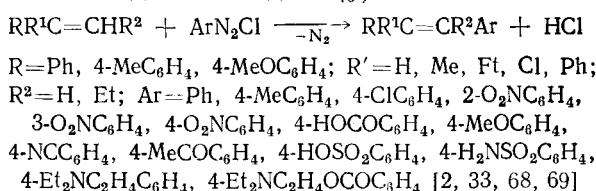
3. Арилэтилены

В реакциях анион-арилирования и арилирования арилэтилены, в которых арильная группа сопряжена с этиленовой связью, представлены широко. Повышенную реакционную способность проявляют арилэтилены с концевой группой $\text{C}=\text{CH}_2$. В этом случае помимо электронных эффектов известное влияние оказывают стерические факторы.

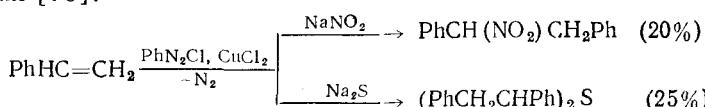
Стирол с АДХ в среде с $\text{pH} \sim 5$ (CuCl_2 , водно-ацетоновый раствор MeCOONa) образует стильбены [2]; однако в кислой среде ($\text{pH} 1—2$) происходит хлорарилирование и с хорошими выходами получаются 1-хлор-1-фенил-2-арилэтаны, которые легко дегидрохлорируются и практически с количественными выходами превращаются в замещенные стильбены [66—68]:



Арилэтилены, содержащие электронодонорные заместители в ароматических ядрах или у этиленовой связи, как правило, легко арилируются. Реакция является одним из практически удобных методов синтеза замещенных стильбенов, часто с высокими выходами; примеры приводятся ниже (в скобках даны выходы в %):

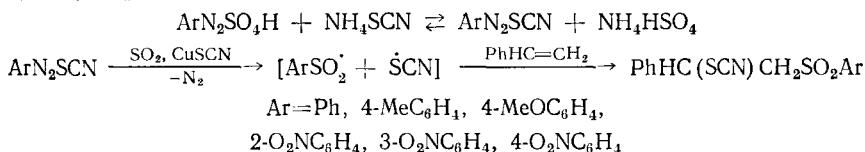


Стирол с солями бензолдиазония в присутствии нитрита или сульфида натрия вступает в катализируемую солями меди реакцию анион-арилирования [70]:

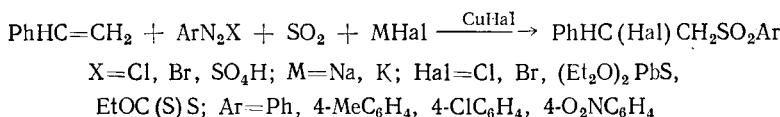


Анион-арилирование стиролов. В уксусно-ацетоновом растворе, насыщенном оксидом серы(IV), в присутствии роданид-анионов и роданида

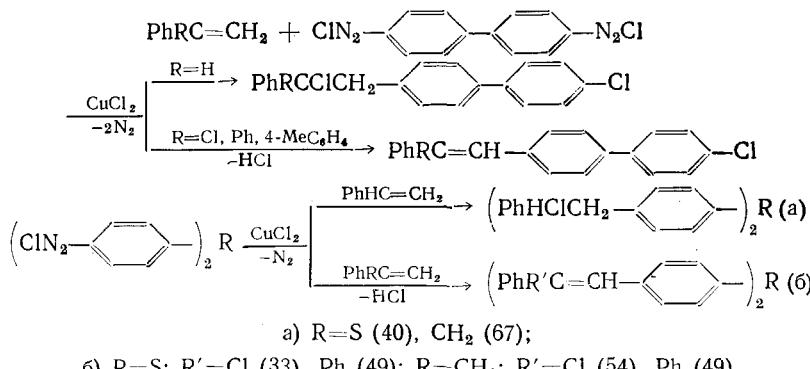
меди(I) стирол реагирует с сульфатами арилдиазониев. Считается, что в ходе реакции образуются роданиды арилдиазония, которые далее генерируют радикалы Ar^{\cdot} . Последние, реагируя с SO_2 , дают арилсульfonyльные радикалы, присоединяющиеся совместно с роданид-радикалами к этиленовой связи стирола. В результате получаются 1-родан-1-фенил-2-(арилсульфонил)этаны (выходы ~60%) [47]:



В аналогичных условиях, но в присутствии анионов хлора, брома, O,O-диэтилдитиофосфата или ксантогената и катализитических количеств ионов меди, стирол реагирует с ароматическими диазосоединениями, образуя кристаллические продукты анион-сульфонилирования (выходы ~80%): 1-хлор-1-фенил-2-(арилсульфонил)этаны, 1-бром-1-фенил-2-(арилсульфонил)этаны, 1-(O,O-диэтилдитиофосфато)-1-фенил-2-(арилсульфонил)этаны и 1-(O-этилдитиокарбонато)-1-фенил-2-(арилсульфонил)этаны [48]:



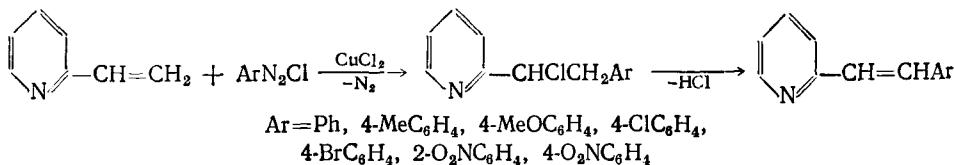
Стирол реагирует с хлористым бифенил-4,4'-бис-диазонием с выделением азота за счет обеих диазогрупп, одна из которых реагирует по Зандмейеру, а другая хлорарилирует один моль стирола, образуя 4-хлор-4'-(2-хлор-2-фенилэтил)бифенил (выход 57%). α -Замещенные стиролы ($R=Ph, Cl, 4\text{-MeC}_6H_4$) дают продукты арилирования с участием одной диазогруппы, а вторая диазогруппа замещается на хлор (выходы ~50%) [52]:



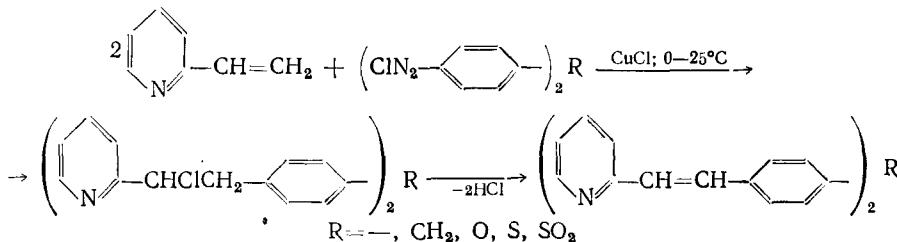
Имеется указание [71], что стирол арилируется *бис*-диазотированным бензидином в 4,4'-дистирилбифенил (выход 14%). Тетразонийхлориды с мостиковым атомом S или группой CH₂ между бензольными ядрами реагируют со стиролом по обеим диазогруппам. В реакции (а) диазогруппы хлористого 4,4'-*бис*(диазоний)дифенилсульфида и хлористого 4,4'-*бис*(диазоний)дифенилметана реагируют с двумя молями стирола, образуя продукты хлорарилирования. В реакции (б) α -замещенные стиролы с теми же тетразонийхлоридами дают продукты арилирования [52] (в скобках приведены выходы, %). На основе соединений, полученных хлорарилированием и арилированием различных стиролов тетразонийхлоридами, синтезированы многочисленные производные бифенила, дифенилсульфида и дифенилметилена [52].

2-Винилпиридин аналогично стиролу при взаимодействии с АДХ образует 1-хлор-1-(2'-пиридинил)2-арилэтаны (выходы 50—60%), которые

легко превращаются при дегидрохлорировании в 2-стильбазолы (выходы 80—96 %) [72]:



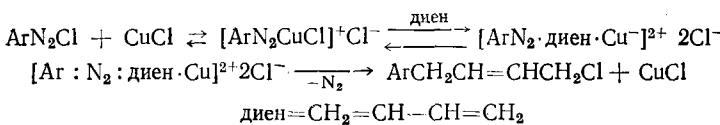
2-Винилпиридин также легко хлорарилируется тетразонийхлоридами, давая *бис*-аддукты которые при обработке спиртовым раствором щелочи превращаются в *бис*-стильбазолы (80%) [73]:



4. Сопряженные диены

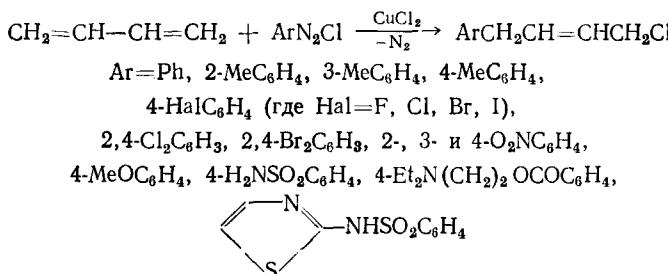
Сопряженные диены весьма энергично реагируют с ароматическими diazosоединениями с выделением азота от diazогруппы, давая продукты арилирования хлор- и анион-ариллирования, которые хорошо образуются при катализитическом действии как CuCl_2 , так и CuCl .

Для объяснения механизма хлорариллирования сопряженных диенов в работе [8] на основании данных, полученных при измерении электропроводности системы $\text{ArN}_2\text{Cl}-\text{CuCl}$ — дивинил, допускается, что в двойной соли арилдиазония с однохлористой медью атом хлора замещается диеном. Возникающий тройной комплекс вследствие внутрикомплексного редокс-процесса с участием иона меди разлагается с выделением азота diazогруппы и одновременным присоединением образующихся арильных радикалов и атомов хлора к диену в положения 1 и 4. В результате образуются 4-хлор-1-арил-2-бутины:



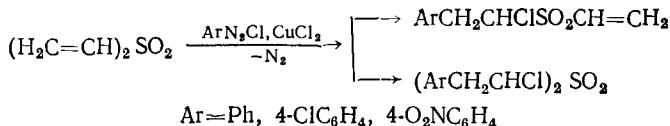
Предложенный механизм также позволяет объяснить хлорариллирование непредельных мономеров и образование продуктов побочных реакций (ArCl , теломеры, аддитивные димеры и др.) [52].

Для дивинила осуществлены многочисленные реакции с АДХ и другими анион-арилдиазониями. При этом в большинстве случаев с хорошими выходами (50—80%) получаются *транс*-хлорарилбутины [2, 8, 74, 75]:

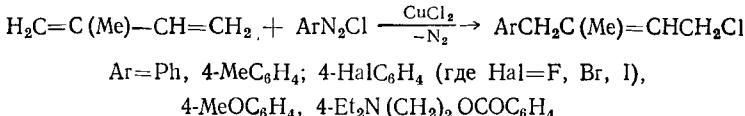


Дивинилсульфон, в котором практически отсутствует сопряжение между винильными группами, образует с АДХ аддукты как по одной,

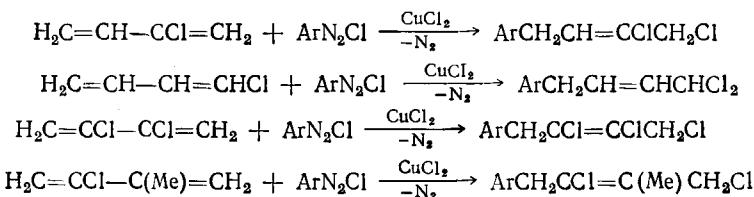
так и по двум винильным группам (выходы ~50%) [76]:



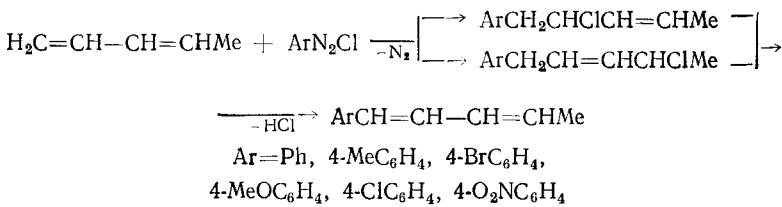
Изопрен хлорарилируется в положения 1 и 4, причем получаются 4-хлор-2-метил-1-арил-2-бутены (выходы 65—70%) [2, 75]:



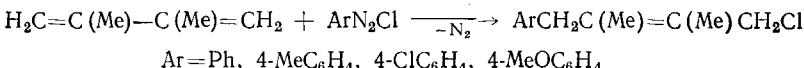
Аналогично реагируют с АДХ моно- и дихлорзамещенные сопряженные диены, давая с хорошими выходами 1,4-аддукты [2, 77—80]:



Пиперилен в реакциях с АДХ во всех случаях присоединяет радикал Ar· к метиленовой группе. Однако атом хлора диазосоединения присоединяется как в 2-, так и в 4-положения сопряженной системы, образуя смесь арилхлорпентенов (общий выход 60—70%). Последние настолько неустойчивы, что уже в процессе их выделения или очистки теряют HCl; препартивно 1-арилпента-1,3-диены получают при взаимодействии их с основаниями [81]:

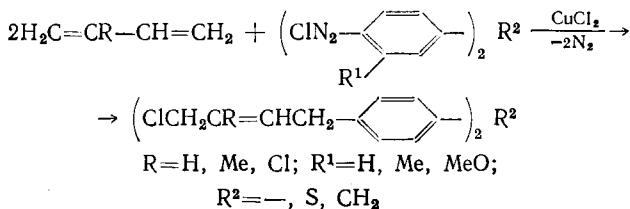


Дизопропенил хлорарилируется в 4-хлор-2,3-диметил-2-бутены (выходы 50—58%) [82]:

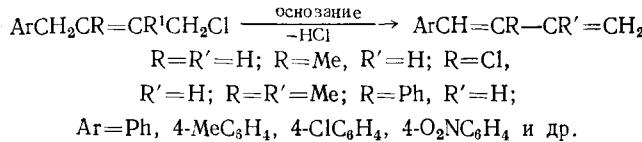


Описано хлорарилирование сопряженных диенов, катализируемое FeCl₂. Выходы получающихся при этом хлорарилбутенов несколько ниже (~55%); в этом случае реакция сопровождается образованием значительных количеств продуктов реакции Зандмейера, теломеров и аддитивной димеризацией исходных мономеров [30, 31].

Тетразонийхлориды на основе бензидина и диаминов, содержащих мостиковые группы R² между бензольными ядрами, хлорарилируют сопряженные диены с участием обеих диазогрупп (выходы 50—60%) [83—85]:

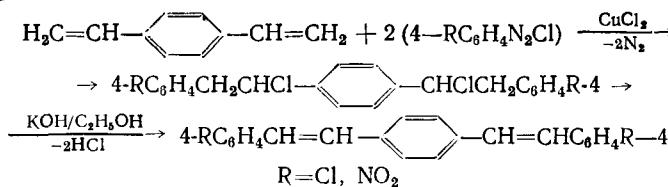


Хлорарилбутены — разносторонне реакционноспособные соединения, они послужили исходными реагентами, для получения ряда новых или труднодоступных веществ. Хлорарилбутены легко дегидрохлорируются основаниями, превращаясь в α -арилбутадиены. В частности, разработан удобный метод дегидрохлорирования нагреванием хлорарилбутенов в диоксане с порошком KOH или NaOH, позволяющий получать с очень хорошими выходами α -арилбутадиены с различными заместителями в бензольном ядре и боковой цепи [2, 77]:

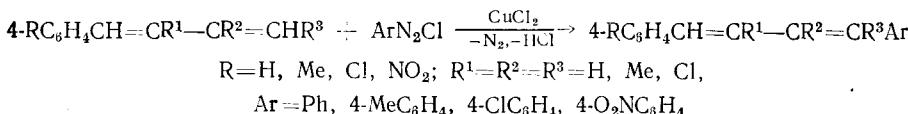


Широко используются реакции замещения аллильного атома хлора в хлорарилбутенах для синтеза 1-алкил-4-арил-2-бутенов [2], 1-алкокси- и 1-амино-4-арил-2-бутенов [79, 86], соответствующих четвертичных аммониевых солей [74], N-арилбутенилдиэтаноламинов [87], N-арилбутенилсульфонамидов [88], O,O-диэтил-4-арил-2-бутенилфосфонатов [89]. По реакции Соммле из хлорарилбутенов получены труднодоступные альдегиды $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$ [90]. Хлорарилбутены вступают в реакцию Вильсмайера с образованием 2,4-пентадиеналей [91]. Недавно был разработан оригинальный метод синтеза диарилоктатетраенов, содержащих заместители в ароматических ядрах и в алифатической цепи [31].

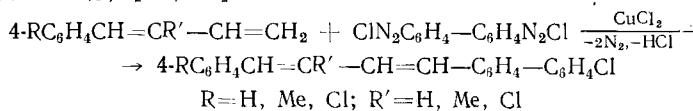
1,4-бис(4'-Хлорстирил)- и 1,4-бис(4'-нитrostирил)бензол получаются взаимодействием диазотированного *n*-хлор- или *n*-нитроанилина с 4,4'-дивинилбензолом с последующим дегидрохлорированием продуктов хлорарилирования (выходы 14 и 30%) [71]:



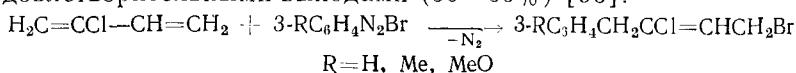
Особый интерес представляет катализируемая хлоридами меди реакция АДХ с сопряженными арилбутадиенами. В этом случае происходит арилирование — замещение концевого атома водорода в алифатической цепи на арильный радикал диазосоединения. В результате получаются сопряженные 1,4-диарилбутадиены [2, 92, 93]:



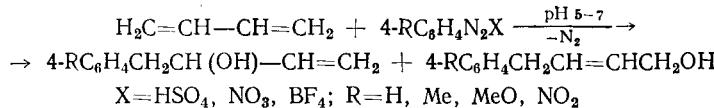
При взаимодействии α -арилбутадиенов с хлоридами 4,4'-бифенил-бис-диазония выделяется азот от обеих диазогрупп. При этом одна диазогруппа участвует в арилировании, а вторая — реагирует по Зандмейеру (выход ~35%) [94, 95]:



Кроме реакций с АДХ описано взаимодействие сопряженных диснов с солями арилдиазония, содержащими другие анионы. Дивинил с бромидом бензолдиазония (катализатор CuBr₂) с небольшим выходом (~20%) образует PhCH₂CH=CHCH₂Br [2]: хлороирен бромарилируется с удовлетворительными выходами (50—58%) [96]:

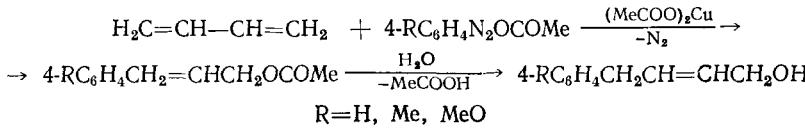


Взаимодействие дивинила с сульфатами и нитратами арилдиазониев, катализируемое CuSO_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ соответственно с добавками порошка Cu или Fe, приводит к образованию смеси 2,1- и 1,4-оксиа哩-2-бутенов (соотношение 1 : 4, общий выход ~25%). Те же оксиа哩butены (соотношение 1 : 7, общий выход ~40%) получаются и в реакции дивинила с форфторидами арилдиазония (катализатор $(\text{MeCOO})_2\text{Cu}$):

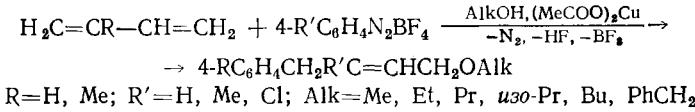


По-видимому, первоначально образуются продукты анион-арилирования, которые в условиях реакции (водно-ацетоновая среда) гидролизуются в оксиа哩butены [97].

Дивинил анион-арилируется ацетатами арилдиазониев в 1-ацетокси-4-арил-2-butены (25–30%), которые при щелочном гидролизе гладко превращаются в 4-окси-1-арил-2-butены [98]:

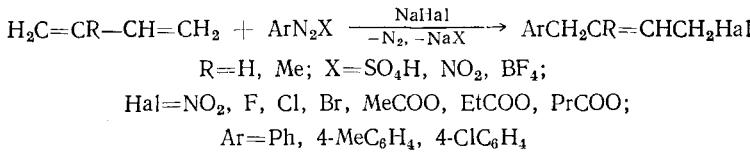


Дивинил и изопрен в водно-спиртовых средах с борфторидами арилдиазониев образуют 1-алкокси-4-арил-2-butены (выходы 30–50% для первичных спиртов); вторичные спирты дают низкие выходы (~15%), а третичные спирты практически в реакцию не вступают [99].

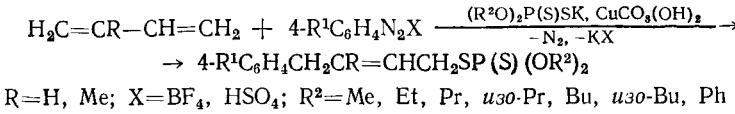


В присутствии этиленгликоля алкоксилирование указанных диенов происходит с участием обоих гидроксидов и дает с выходом 35–57% эфиры $(4\text{-R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CR}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2)_2$ [99].

Те же диены при взаимодействии с сульфатами, нитратами и борфторидами арилдиазониев в присутствии нитрата натрия, галогенидов натрия или натриевых солей карбоновых кислот при катализитическом действии $(\text{MeCOO})_2\text{Cu}$ присоединяют по концам сопряженной системы арильные радикалы диазосоединения и анионы соответствующих натриевых солей, образуя продукты анион-арилирования (25–45%) [100]:



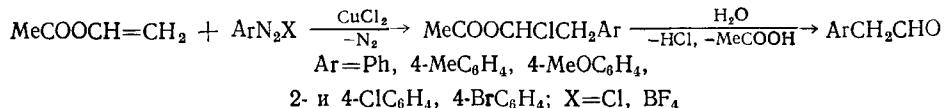
Дивинил и изопрен при взаимодействии с борфторидами или сульфатами арилдиазониев в присутствии калиевых солей O,O-диалкил- или O,O-дифенилдитиофосфатов дают продукты 1,4-присоединения (выход 66–80%) [101]:



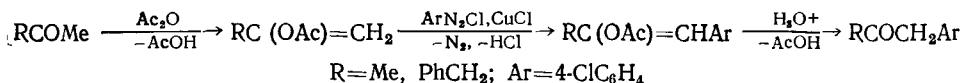
5. Виниловые эфиры, α,β -непредельные альдегиды и кетоны

Винилацетат реагирует с АДХ [102] (а также с борфторидами арилдиазониев [103]), образуя 1-ацетокси-1-хлор-2-арилэтаны (выходы 30–50%), которые легко гидролизуются при перегонке с водяным паром,

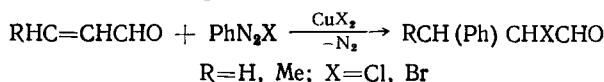
давая с высокими выходами (~90%) арилуксусные альдегиды [104].



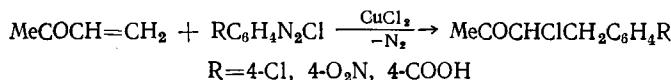
На основе реакции АДХ с енолацетатами предложен метод синтеза α -арилкетонов. Для этого из исходного кетона получают енолацетат (или енолбензоат, енодисульфид). Последний при взаимодействии с АДХ арилируется по α -положению этиленовой связи. После снятия ацетильной группы (гидролиз) получается α -арилкетон. Таким способом были получены ArCH_2COMe (из ацетона), ArCH_2COPh (из ацетофенона), ArPhCHCOPh (из фенилбензилкетона) и др. [103, 105]:



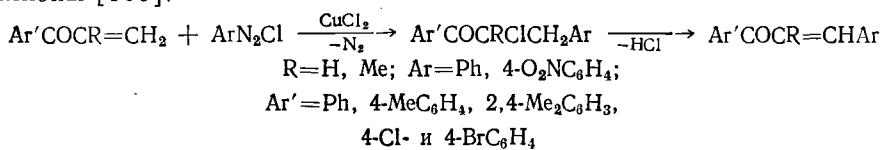
Акролеин и кротоновый альдегид хлор- и бромфенилируются, присоединяя галоген и радикал Ph^\cdot к этиленовой связи в α - и β -положения соответственно. Лучшие результаты (выходы 20—50%) получаются, если реакцию вести при 0—2°C и pH ~7 [2]:



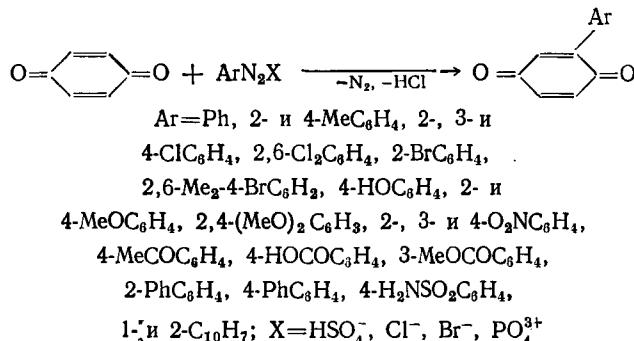
Аналогично хлорарилируется метилвенилкетон, образуя α -хлорзамещенные жирно-ароматические кетоны (выходы 20—40%) [2]:



Так же реагируют винил- и изопропениларилкетоны, образуя неустойчивые арил- α -хлор- β -арилэтилкетоны (выходы 25—40%); некоторые из них уже при перегонке в вакууме дегидрохлорируются, превращаясь в халконы [106]:

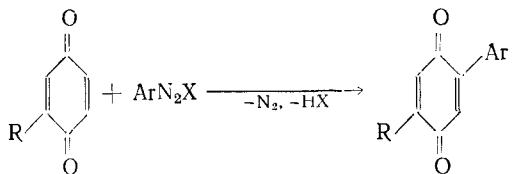


Хиноны с солями арилдиазония вступают в энергичную реакцию арилирования, которая отличается тем, что идет в отсутствие катализаторов из-за низкого редокс-потенциала хиноидной системы [31]. Широко изучено арилирование *n*-бензохинона. Эта реакция является превосходным методом синтеза многочисленныхmonoарил-*n*-бензохинонов, выходы которых часто достигают 80—90% [2, 6]:



Однозамещенные *n*-бензохиноны арилируются преимущественно в положение 5 по стерическим причинам, образуя 2-R-5-арил-*n*-бензохиноны

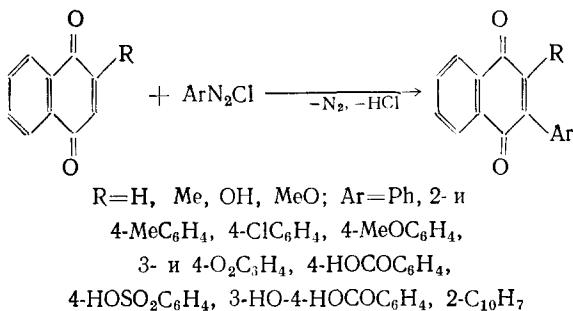
с удовлетворительными выходами [2, 6]:



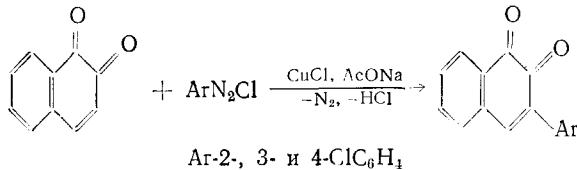
$R = Me, Cl, Ph, 4-ClC_6H_4, 2-O_2NC_6H_4,$
 $4-MeOCOC_6H_4; Ar = Ph, 3-$ и $4-ClC_6H_4,$
 $2-$ и $3-BrC_6H_4, 2-, 3-$ и $4-O_2NC_6H_4, 4-MeOC_6H_4,$
 $4-MeOCOC_6H_4, 1-$ и $2-C_{10}H_7; X = HSO_4, Cl$

2,3-, 2,5- и 2,6-Дизамещенные *n*-бензохиноны хорошо арилируются диазосоединениями (первые — в положение 5, вторые и третьи — в положение 3) [2, 6].

1,4-Нафтохинон и его 2-замещенные арилируются в 2-арил-1,4-нафтохиноны и 2-R-3-арил-1,4-нафтохиноны соответственно (выходы средние) [2, 6]:



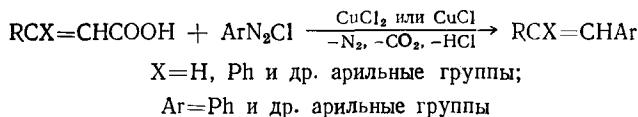
1,2-Нафтохинон арилируется при катализитическом действии $CuCl$ в ацетатном буфере, давая с небольшими выходами (5—37%) 3-арил-1,2-нафтохиноны [107]:



6. α,β -Непредельные кислоты и их производные

Реакции α,β -непредельных карбоновых кислот и их производных с АДХ изучены и представлены достаточно полно. Обобщение имеющихся данных показывает, что реакции таких α,β -непредельных карбоновых кислот, в которых карбоксил сопряжен с электроноакцепторными группами, идут с замещением α -винильного атома водорода на радикал Ar^{\cdot} диазосоединения с одновременным декарбоксилированием и элиминированием HCl .

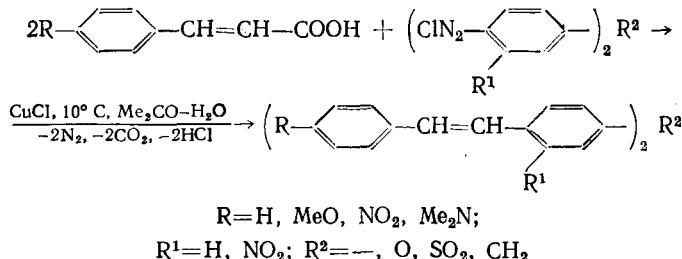
Так, реакции β -арилакриловых (коричных) кислот с АДХ протекают по этому направлению и лежат в основе удобного и простого метода синтеза многочисленных стильтенов, выходы которых в большинстве случаев хорошие или вполне удовлетворительные [2, 6].



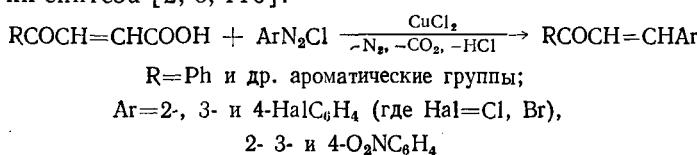
Из диазотированных фторанилинов и производных коричных кислот этим путем были получены фторсодержащие стильтены $4-HOC_6H_4CH=$

$=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ и $4\text{-EtOCOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4}$ (выходы 60 и 33%) [108].

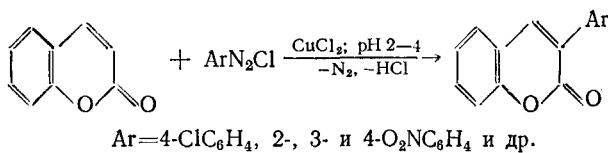
Коричные кислоты при взаимодействии с тетразонийхлоридами — *бис*-диазонийбифенилом, *бис*-диазоний-3,3'-динитробифенилом, *бис*-диазонийдифенилметаном, *бис*-диазонийдифенилоксидом и *бис*-диазонийдисульфоном — дают соответствующие *бис*-стильбены (выход ~50%), обладающие полупроводниковой светочувствительностью [109]:



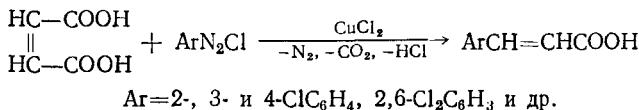
Аналогично с АДХ реагируют β -ароилакриловые кислоты, давая, как правило, с высокими выходами халконы, что представляет собой хороший метод их синтеза [2, 6, 110]:



Кумарин и умбелиферон арилируются в α -положение по отношению к карбонильной группе, образуя 3-арилкумарини (выходы до 80%) [2, 6, 42]:

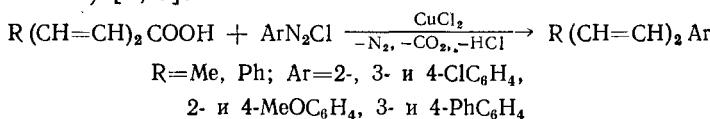


В реакциях АДХ с малеиновой кислотой одна из групп COOH отщепляется, и в результате получаются коричные кислоты (выходы ~60%):

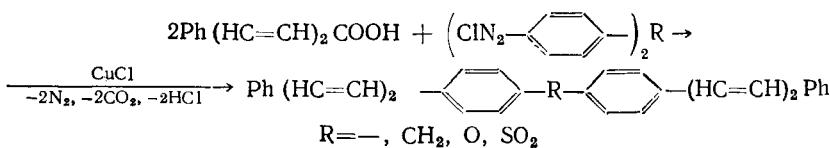


При арилировании цитраконовой или броммалеиновой кислоты отщепляется группа COOH, соседняя с метильной группой или атомом брома соответственно [2, 6].

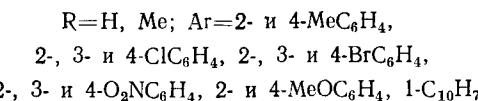
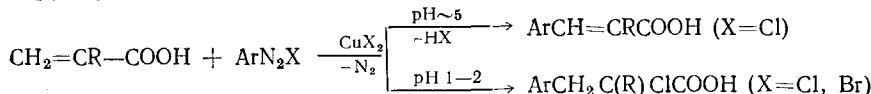
В условиях реакции Meerweina сорбиновая и циннамилиденуксусная кислоты арилируются по α -атому углерода с одновременным декарбоксилированием. В результате получаются 1-метил-4-арил- и 1,4-диарил-1,3-бутадиены (для последних эта реакция является одним из хороших методов синтеза) [2, 6]:



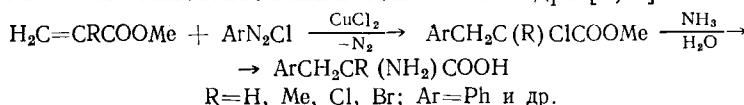
Циннамилиденуксусная кислота реагирует и с ароматическими тетразонийхлоридами, давая *бис*-бутадиены (выходы до 64%) [109]:



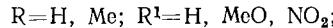
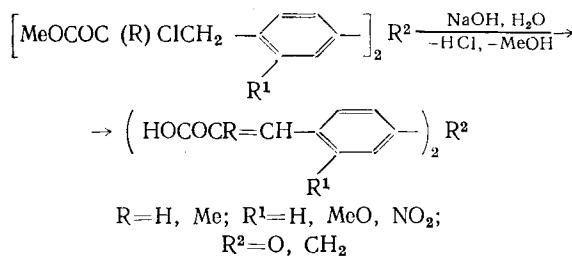
Акриловая и кротоновая кислоты в средах, близких к нейтральным, арилируются по β -атому углерода с сохранением карбоксильной группы, а в кислых средах галогенарилируются, также сохраняя карбоксильную группу [2, 111]:



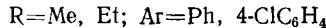
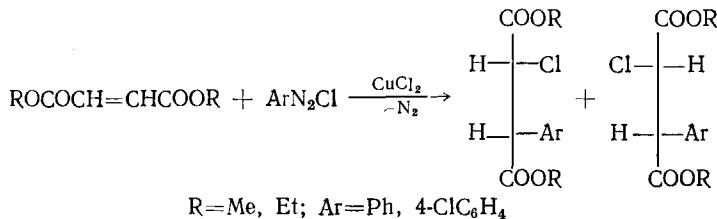
Метиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот, реагируя с АДХ, присоединяют в α -положение атом хлора, а в β -положение — арильный радикал диазосоединения. В результате получаются продукты хлорарилирования (выходы достигают 70%) [2, 112, 113]. Продукты, полученные из акриловой кислоты и ее производных, являются ценными исходными соединениями для получения замещенных коричных кислот и их эфиров, а после аммонолиза — источником фенилалланинов с различными заместителями в бензольном ядре [2, 6]:



Реакция метиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот с *бис*-диазотированными 4,4'-диаминобифенилами, 4,4'-диаминодифенилметаном и 4,4'-диаминодифенилоксидом протекают по двум направлениям: хлорарилирование с участием обеих диазогрупп (главная реакция, выходы продуктов 42—62%) и хлорарилирование с участием одной диазогруппы и заменой второй диазогруппы на атом хлора по реакции Зандмейера (выходы 5—21%). Реакции катализируются в присутствии как CuCl_2 , так и FeCl_2 , однако последний способствует образованию теломеров. Продукты *бис*-хлорарилирования гладко дегидрохлорируются и омыляются щелочью, превращаясь в соответствующие *бис*-коричные кислоты [114]:

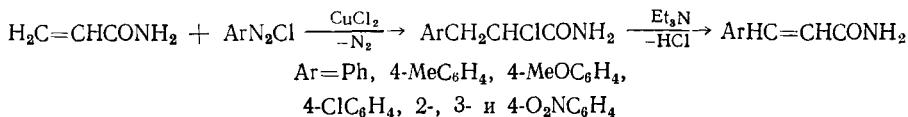


Реакция эфиров малеиновой и фумаровой кислот с АДХ происходит в основном как *транс*-присоединение радикала Ar^\cdot и атома хлора по этиленовой связи эфиров фумаровой кислоты; в которые в условиях реакции изомеризуются и эфиры малеиновой кислоты [115]. В результате получается смесь *эрритро*- и *трео*-форм в отношении 72:28 [115, 116]:

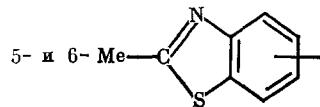
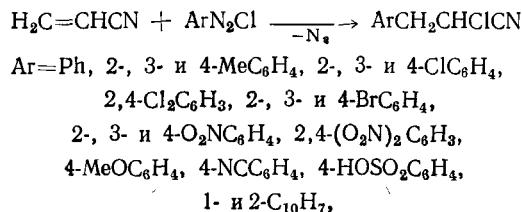


Акриламид при взаимодействии вступает в реакцию хлорарилирования и с хорошими выходами (60—70%) дает амиды α -хлор- β -арилпропионовых кислот, которые при дегидрохлорировании органическими ос-

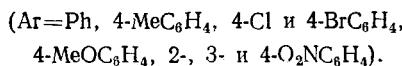
нованиями гладко превращаются в амиды β -арилакриновых кислот, что также представляет синтетический интерес [117]:



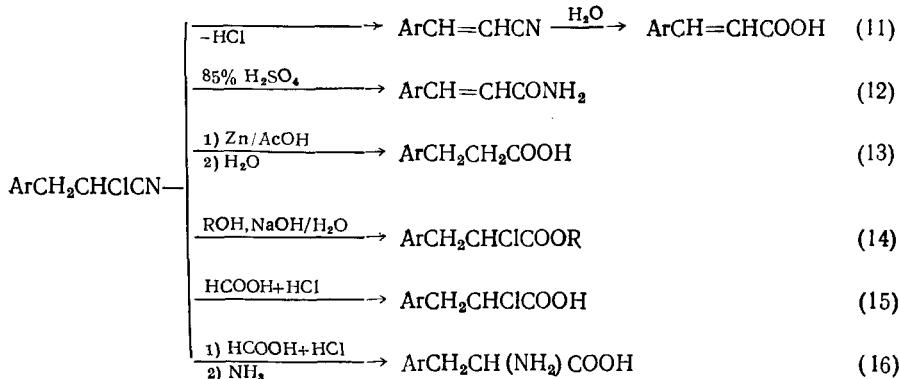
Акрилонитрил — важнейшее производное α,β -непредельной кислоты — широко использован в реакциях с многочисленными АДХ, в результате чего с хорошими выходами (до 90%) получаются α -хлор- β -арилпропионитрилы. Реакции катализируются действием CuCl_2 , CuCl и другими катализаторами [2, 6, 18, 19, 118, 119]:



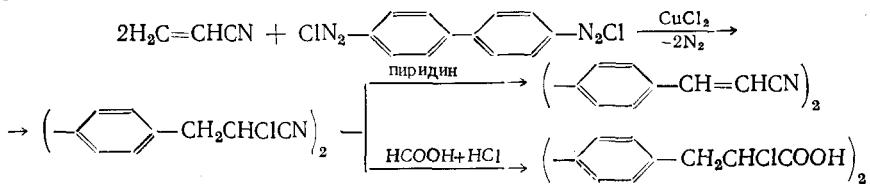
Аналогично α -метил- и α -хлоракрилонитрил образуют α -хлор- β -арилизобутиронитрилы $\text{ArCH}_2\text{C(Me)ClCN}$ [120] и нитрилы α,α -дихлор- β -арилакриловых кислот $\text{ArCH}_2\text{CCl}_2\text{CN}$ [121] соответственно с выходами 50—70%.



Хлорарилпропионитрилы послужили исходными реагентами для синтеза новых малодоступных соединений. Так, они легко дегидрохлорируются основаниями, превращаясь с почти количественными выходами в нитрилы коричных кислот, которые при гидролизе дают соответствующие кислоты (реакция (11)) [2, 118, 119] или их амиды (реакция (12)) [122]. Последовательное восстановление и гидролиз хлорпропионитрилов позволяют получать гидрокоричные кислоты (реакция (13)) [2], а щелочное омыление в водном спирте — эфиры α -хлоргидрокоричных кислот (R=Me, Et, реакция (14)) [2]. Эфир 4-ClC₆H₄CH₂CHClCOOMe предложено использовать для борьбы с овсягом в посевах пшеницы [123, 124]. При омылении хлорпропионитрилов смесью концентрированных муравьиной и соляной кислот с выходами (~95%) получаются α -хлор- β -арилпропионовые кислоты (реакция (15)) [2]; омылением той же смесью кислот и последующим действием аммиака или уротропина из хлорарилпропионитрилов получают D,L-арилаланины и их производные (реакция (16)) [2, 125]:

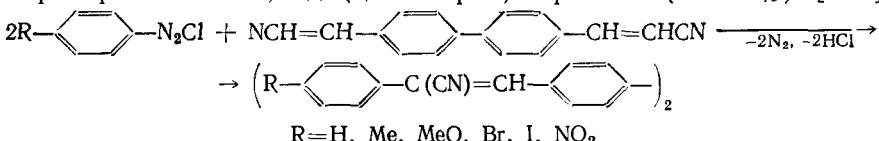


Бифенил-4,4'-бис-диазонийхлорид реагирует с акрилонитрилом с выделением азота от обеих диазогрупп и образует 4,4'-бис-(2-хлор-2-цианэтил) бифенил (выход 78%). Последний легко дегидрохлорируется, превращаясь в 4,4'-бис-(2-цианэтенил) бифенил (выход 71%), а при нагревании со смесью концентрированных HCOOH и HCl дает 4,4'-бис-(2-хлор-2-карбоксиэтил) бифенил (выход 87%) [52]:

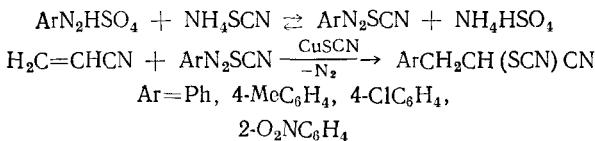


Аналогично акрилонитрил дает продукты хлорарилирования $X(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHClCN})_2$, $X=\text{CH}_2$, S с хлоридами бис-диазонийдифенилметана и бис-диазонийдифенилсульфида (выходы 44 и 66%) [52].

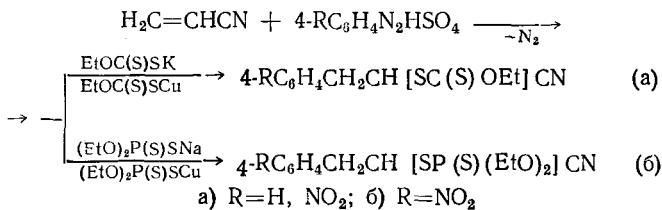
4,4'-бис-(2-цианэтенил) бифенил в реакциях с АДХ арилируется в α -положения по отношению к группе CN (соотношение реагентов 1:2, катализатор CuCl , pH 2–4, водно-ацетоновая среда), давая продукты бис-арилирования — 4,4'-ди(цианстирил) бифенилы (33–52%) [126]:



Анион-арилирование акрилонитрила при действии солей диазония ArN_2^+A^- также протекает с присоединением аниона A^- и радикала диазосоединения в α - и β -положения этиленовой связи соответственно. Показано, что взаимодействие акрилонитрила с сульфатами арилдиазониев в присутствии роданид-ионов и каталитических количеств роданида меди (I) приводит к α -родано- β -арилпропионитрилам (выходы ~60%). [47]. В этом случае получаются также значительные количества ArSCN (до 35%) [127]. По-видимому, первоначально в обменной реакции образуются роданиды арилдиазониев, которые далее реагируют с акрилонитрилом по известной схеме:



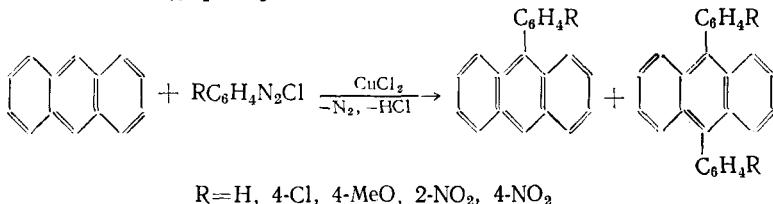
Аналогично в присутствии этилксантогенатов калия и меди(I) получены α -(О-этилдитиокарбонато)- β -арилпропионитрилы [128], а в присутствии диэтилдитиофосфатов натрия и меди(I) образуются α -(О,О-диэтилдитиофосфато)- β -арилпропионитрилы (выходы 40–72%) [129]:



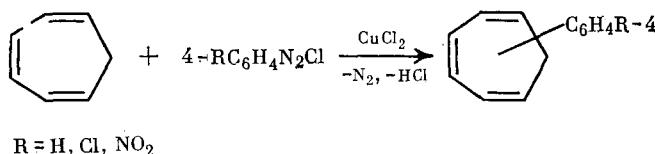
7. Ароматические системы

В заключение рассмотрим данные по арилированию ароматических систем, которое проходит в условиях реакции Meerweina или близких к ним. По-видимому, бензол, толуол, ксилолы, галоген- и нитробензолы практически не арилируются в условиях этой реакции. Однако некоторые полициклические ароматические системы вступают в реакцию ари-

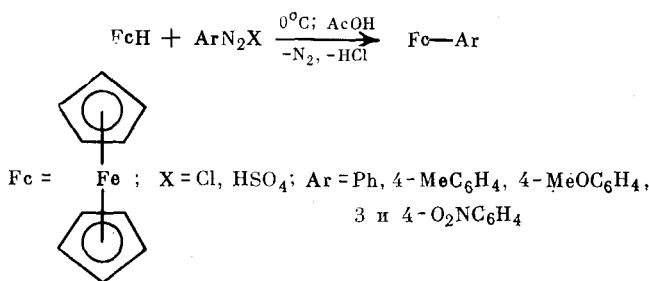
лирования. Так, антрацен арилируется под действием АДХ, образует смеси 9-арил- и 9,10-диарилантраценов, выходы которых колеблются в пределах от 7 до 54% [130]:



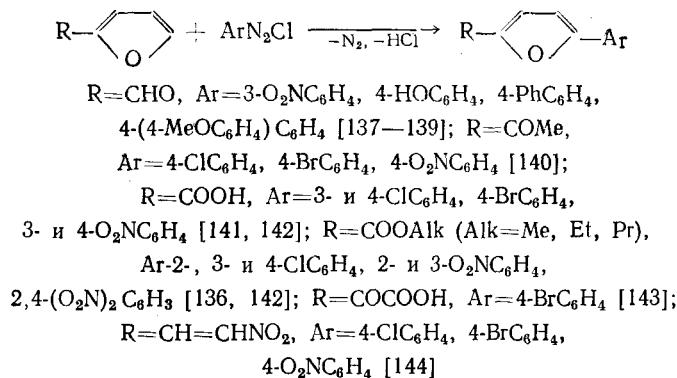
1,3,5-Циклогептатриен также арилируется, образуя с небольшими выходами (7—29%) арилциклогептатриен (положение группы Ar не установлено) [131]:



В работах Несмиянова, Переваловой и сотр. [132—134] показано, что ферроцен арилируется солями арилдиазония в отсутствие катализаторов, образуя с хорошими выходами (~60%) арилферроцены:



Среди гетероароматических соединений наиболее реакционноспособными по отношению к АДХ оказались замещенные фураны. Сам фуран с небольшими выходами арилируется в α -положение [135, 136]. α -Замещенные фураны — фурфурол, 2-ацетилфуран, 2-фуранкарбоновая кислота и фурил-2-нитроэтилен — арилируются в положение 5 при взаимодействии с различными АДХ (катализаторы CuCl_2 или CuCl), давая 5-арил-2-замещенные фураны, выходы которых колеблются в пределах от 6 до 80%:



Изложенный материал показывает, что возможности реакций непредельных соединений с ароматическими диазосоединениями не исчерпаны. По-видимому, не вызывает сомнений радикальный характер ме-

низма реакций, катализируемых солями переходных металлов и в первую очередь хлоридами меди. Потребуются дальнейшие исследования для выяснения деталей механизма превращения комплекса олефин-катализатор — ароматическое диазосоединение, в результате которого образуются продукты анион-арилирования и арилирования. Последнее, вероятно, является процессом присоединения-эlimинирования элементов арилдиазония по кратной связи непредельного соединения.

Для органического синтеза несомненный интерес представляет дальнейшее расширение круга использованных в реакции Meerweina непредельных соединений и ароматических диазосоединений с целью получения жирно-ароматических соединений, содержащих несколько реакционных центров. Совершенствование методик анион-арилирования и арилирования позволит свести к минимуму конкурирующие реакции, что уменьшит количество побочных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meerwein H., Büchner E., Emster K. J. prakt. Chem., 1939, B. 152, S. 237.
2. Домбровский А. В. Реакции и методы исследования органических соединений. 1962, кн. 11, с. 285.
3. Домбровский А. В. Успехи химии, 1957, т. 26, с. 689.
4. Рондестведт Х. С. Органические реакции, сб. 11. М.: Мир, 1965, с. 199.
5. Домбровский А. В. Збірник матеріалів до 100-річчя Чернівецького держ. університету. Львів: Вища школа, 1974, с. 82.
6. Rondestvedt Ch. S. Organic Reactions, 1976, v. 24, p. 225.
7. Кикоть Б. С., Казицына Л. А., Рeutов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 966.
8. Ганущак Н. И., Голик В. Д., Мишайчук И. В. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2356.
9. Rondestvedt C. S., Vogl O. J. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2313.
10. Кошечков К. А., Несмеянов А. Н. Ж. общ. химии, 1936, т. 6, с. 144.
11. Рeutов О. А. Докл. АН СССР, 1952, т. 87, с. 73.
12. Лопушанская А. И., Домбровский А. В., Лаба В. И. Ж. общ. химии, 1960, т. 30, с. 2047.
13. Тарханян А. С., Любимова А. Н., Погосян А. К. Арм. хим. ж., 1968, т. 21, с. 531.
14. Sutton D. Chem. Rev., 1975, v. 3, p. 443.
15. Казицына Л. А., Рeutов О. А., Бучковский З. Ф. Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 1523.
16. Keefer R., Andrews L., Kepner R. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 3906.
17. Minisci F. Actes Chem. Res., 1975, v. 8, p. 165.
18. Schrauzer G. N. Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 1891.
19. Dickerman S. C., De Sonza D. I., Jacobson N. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 710.
20. Nakatani J. Tetrahedron Letters, 1970, p. 15.
21. Ковалчук Е. П., Ганущак Н. И., Копылец В. И., Крупак И. Н., Обушак Н. Д. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2540.
22. Ковалчук Е. П., Ганущак Н. И., Присяжный В. М., Обушак Н. Д. Укр. хим. ж., 1982, т. 48, с. 491.
23. Ковалчук Е. П., Ганущак Н. И., Обушак Н. Д., Крупак И. Н. Там же, 1983, т. 49, с. 161.
24. Фрейдлина Р. Х., Копылова Б. В., Яшкина Л. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, с. 1113.
25. Копылова Б. В., Достовалова В. И., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1971, т. 201, с. 612.
26. Копылова Б. В., Яшкина Л. В., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 179.
27. Копылова Б. В., Яшкина Л. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1972, с. 976.
28. Копылова Б. В., Карапетян Ш. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1974, с. 1910.
29. Фрейдлина Р. Х., Кузьмина Н. А., Яшкина Л. В., Копылова Б. В., Достовалова В. И., Чуковская Е. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 637.
30. Ганущак Н. И., Обушак Н. Д., Лука Г. Я. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 870.
31. Ганущак Н. И., Обушак Н. Д., Полищук О. П. Там же, 1982, т. 18, с. 726.
32. Домбровский А. В., Тащук К. Г. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 165.
33. Домбровский А. В., Тащук К. Г. Там же, 1964, т. 34, с. 3353.
34. Копылова Б. В., Брагина И. О., Кандород И. И., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 719.
35. Яшкина Л. В., Копылова Б. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, с. 212.
36. Heck R. F. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 691.
37. Heck R. F. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 146.
38. Ганущак Н. И., Грищук Б. Д., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1004.
39. Rondestvedt C. S., Vogl O. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3401.
40. Kikukawa K., Matsuda T. Chem. Letters, 1977, p. 159.
41. Kikukawa K., Nagira K., Wada F., Matsuda T. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 31.
42. Taunk P. C., Jain S. K., Mital R. L. Ann. Soc. sci. Bruxelles, 1970, ser. 1, v. 84, p. 383; РЖХнм, 1971, 12Ж286.

43. Копылова Б. В., Яшкина Л. В., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 940.
44. Найдан В. М., Домбровский А. В. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 3351.
45. Найдан В. М., Дзумедзе Н. В., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1965, т. 1, с. 1377.
46. Найдан В. М., Грабовой А. К., Домбровский А. В. Укр. хим. ж., 1973, т. 39, с. 805.
47. Найдан В. М., Найдан Г. Д., Домбровский А. В. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1829.
48. Найдан В. М., Найдан Г. Д. Там же, 1980, т. 50, с. 2611.
49. Домбровский А. В., Найдан В. М. Там же, 1962, т. 32, с. 1282.
50. Найдан В. М., Домбровский А. В. Там же, 1964, т. 34, с. 1469.
51. Домбровский А. В., Найдан В. М. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 724.
52. Ганущак Н. И., Грищук Б. Д., Тащук К. Г., Немеш А. Ю., Домбровский А. В. Там же, 1972, т. 8, с. 2549.
53. Найдан В. М., Домбровский А. В. Там же, 1966, т. 2, с. 888.
54. Мартиросян Ф. А., Испиранян Р. М., Бабаян В. О. Арм. хим. ж., 1971, т. 24, с. 697.
55. Найдан В. М., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1965, т. 1, с. 1998.
56. Rondestvedt Ch. C. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2618.
57. Фиалков Ю. А., Александров А. М., Ягупольский Л. М. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, 1741.
58. Wada Y., Oda R. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sect., 1964, v. 67, p. 2093; РЖХим., 1965, 22Ж264.
59. Siegel E., Petersen S. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 873.
60. Truce W. E., Breiter J. J., Tracy J. E. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3009.
61. Nakasima T., Tanimoto S., Oda R. J. Chem. Soc. Japan Indust. Chem. Sect., 1964, v. 67, p. 1705; РЖХим., 1965, 15Ж197.
62. Херузе Ю. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 428.
63. Херузе Ю. И., Петров А. А. Там же, 1961, т. 31, с. 772.
64. Григорян Л. Г., Геворкян Л. М., Бабаян В. О., Паносян Г. А., Саргсян А. Б., Баганян Ш. Ю. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 247.
65. Ганущак Н. И., Прокопшин И. Ю., Зюбрек А. И., Курик М. В., Фоменко Г. П. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 2578.
66. Тащук К. Г., Домбровский А. В. Там же, 1965, т. 1, с. 1995.
67. Тащук К. Г., Домбровский А. В. Там же, 1969, т. 5, с. 492.
68. Тащук К. Г., Яцишин А. А., Домбровский А. В. Там же, 1973, т. 9, с. 1482.
69. Домбровский А. В., Бальон Я. Г., Тащук К. Г. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 603.
70. Ганущак Н. И., Грищук Б. Д., Баранов В. О., Шило Т. А., Немеш В. Г. Укр. хим. ж., 1977, т. 43, с. 1299.
71. Новиков А. Н., Сарычева Т. А., Ковалева Л. Ф. РЖХим., 1981, 16Ж139.
72. Тащук К. Г., Домбровский А. В., Федоров Б. С. Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 496.
73. Ганущак Н. И., Прокопшин И. Ю., Зюбрек А. И. Там же, 1980, т. 46, с. 81.
74. Ганущак Н. И., Золотухина К. Г., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 312.
75. Домбровский А. В., Ганущак Н. И. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 1284.
76. Nakasima T., Tanimoto S., Oda R. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1965, v. 86, p. 442; РЖХим., 1966, 5Ж232.
77. Ганущак Н. И., Стадничук Н. Ф., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 691.
78. Бабаян В. О., Григорян Л. Г., Тоганян С. В. Там же, 1969, т. 5, с. 317.
79. Бабаян В. О., Григорян Л. Г., Тоганян С. В. Арм. хим. ж., 1969, т. 22, с. 805.
80. Тоганян С. В., Испиранян Р. М., Бабаян В. О. Там же, 1972, т. 25, с. 594.
81. Домбровский А. В., Ганущак Н. И. В кн.: Синтез и свойства мономеров. ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР. М.: Наука, 1964, с. 51.
82. Ганущак Н. И., Юхоменко М. М., Стадничук М. Д., Домбровский А. В. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 2238.
83. Ганущак Н. И., Золотухина К. Г., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 1066.
84. Ганущак Н. И., Золотухина К. Г., Стадничук М. Д., Малащук Н. И., Домбровский А. В. Там же, 1968, т. 4, с. 222.
85. Грищук Б. Д., Ганущак Н. И. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1980, т. 23, с. 1210.
86. Тоганян С. В., Бабаян В. О. Арм. хим. ж., 1974, т. 27, с. 221.
87. Ганущак Н. И., Золотухина К. Г., Домбровский А. В. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 3584.
88. Ганущак Н. И., Золотухина К. Г., Бондарчук В. Ю., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 2123.
89. Толочко А. Ф., Ганущак Н. И., Домбровский А. В. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1112.
90. Юхоменко М. М., Домбровский А. В. Укр. хим. ж., 1967, т. 33, с. 76.
91. Домбровский А. В., Прибылкова Л. Г., Ганущак Н. И., Венгржановский В. А. Ж. орг. химии, 1970, т. 6, с. 964.
92. Домбровский А. В., Ганущак Н. И. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 1896.
93. Ганущак Н. И., Венгржановский В. А., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 113.
94. Ганущак Н. И., Венгржановский В. А., Думанский А. М., Домбровский А. В. Докл. АН УССР, 1969, с. 517.
95. Ганущак Н. И., Венгржановский В. А., Мельник Н. М. Ж. орг. химии, 1970, т. 6, с. 785.

96. Тоганян С. В., Бабаян В. О. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 39.
97. Ганущак Н. И., Грищук Б. Д., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1004.
98. Ганущак Н. И., Грищук Б. Д., Баранов В. А., Домбровский А. В. Там же, 1973, т. 9, с. 2142.
99. Ганущак Н. И., Грищук Б. Д., Домбровский А. В. Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 501.
100. Ганущак Н. И., Грищук Б. Д., Баранов В. А., Домбровский А. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1975, т. 18, с. 1381.
101. Ганущак Н. И., Венгржановский В. А., Баранов В. А., Бачинский Т. П. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2459.
102. Найдан В. М., Найдан Г. Д. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2172.
103. Al A. J., Adcot S. B., Levisalles J., Rudler H. Bull. Soc. chim. France, 1976, p. 930.
104. Найдан В. М., Найдан Г. Д. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 278.
105. Allard M., Levisalles J. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 1926.
106. Шевчук М. И., Федоров Б. С., Домбровский А. В. Укр. хим. ж., 1966, т. 32, с. 872.
107. Aslin J., Brassard P., L'Ecuyer Ph. Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 2563.
108. Козачук Д. Н., Фиалков Ю. А., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 1906.
109. Ганущак Н. И., Прокопишин И. Ю., Фоменко Г. П., Немеш В. Г. Укр. хим. ж., 1983, т. 49, с. 76.
110. Mehra H. S. J. Indian Chem. Soc., 1968, v. 45, p. 178.
111. Cleland G. H. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 744.
112. Пастушак Н. О., Домбровский А. В., Мухова А. Н. Ж. орг. химии, 1965, т. 1, с. 572.
113. Пастушак Н. О., Домбровский А. В., Мухова А. Н. Там же, 1965, т. 1, с. 1875.
114. Ганущак Н. И., Федорович И. С., Обушак Н. Д., Гнатюк Л. С., Прокопишин И. Б. Там же, 1982, т. 18, с. 1727.
115. Исаев В. И., Юрченко А. Г., Чернова Ю. С., Мраморнова С. А. Там же, 1972, т. 8, с. 2054.
116. Allard M., Levissales J. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 1921.
117. Школьник Я. С., Домбровский А. В., Переплетчик Б. М. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 229.
118. Домбровский А. В., Федоров Б. С., Белицкая Ж. В. Ж. общ. химии (Проблемы получ. продуктов промышл. органич. синтеза), 1967, № 1, с. 173.
119. Федоров Б. С., Прибылкова Л. Г., Канищев М. И., Домбровский А. В. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1488.
120. Пастушак Н. О., Домбровский А. В. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 3111.
121. Пастушак Н. О., Домбровский А. В., Роговик Л. И. Там же, 1964, т. 34, с. 2243.
122. Пастушак Н. О., Стаднийчук Н. Ф., Домбровский А. В. Там же, 1963, т. 33, с. 2950.
123. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974, с. 766.
124. Мельников Н. Н. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1482.
125. Могилевский М. Ю., Морозова Н. Т., Антропова О. Е. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1822.
126. Ганущак Н. И., Прокопишин И. Ю., Зюбрек А. И. Укр. хим. ж., 1981, т. 47, с. 887.
127. Найдан В. М., Найдан Г. Д. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 664.
128. Найдан В. М., Найдан Г. Д., Литвин Г. В. Там же, 1978, т. 14, с. 2010.
129. Найдан В. М., Найдан Г. Д. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2787.
130. Dickerman S. C., Felix A. M., Levy L. B. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 26.
131. Weis K., Lalande M. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3117.
132. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. Г., Несмеянова О. А. Докл. АН СССР, 1954, т. 97, с. 459.
133. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. С. Там же, 1954, т. 99, с. 539.
134. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Головня Р. С., Шиловцева Л. С. Там же, 1955, т. 102, с. 535.
135. Benati L., Camaggi C. M., Tiecco M., Tundo A. J. Heterocycl. Chem., 1972, v. 9, p. 919.
136. Farinas S., Rodrigues P. C. R., Ramos R. J. РЖХим, 1980, 11Ж191.
137. Цзинь-Янь Чень, Цзи-Шоу, Чжун-Цзе. Кесюэ туибао, 1966, т. 17, с. 419; РЖХим 1967, 2Ж267.
138. Frit R., Kovac J., Krutošikova A. РЖХим, 1974, 5Ж360.
139. Баранов В. А., Лесюк А. И. РЖХим, 1980, 12Ж215.
140. Олейник А. Ф., Возякова Т. И., Модникова Г. А., Новицкий К. Ю. Химия гетероциклик. соед., 1972, с. 441.
141. Mathur K. B. L. Mehra H. S. J. Chem. Soc., 1961, p. 2576.
142. Kahn M. A., Polya J. B. Austral. J. Chem., 1973, v. 26, p. 1147.
143. Олейник А. Ф., Модникова Г. А., Новицкий К. Ю., Новицкая Н. А. Хим. фармаз., 1978, т. 12, с. 38.
144. Олейник А. Ф., Модникова Г. А., Возякова Т. И., Бургова Е. Н., Новицкий К. Ю. Химия гетероциклик. соед., 1975, с. 452.

Нежинский педагогический институт