

УДК 547.638+547.556.7

РАЗВИТИЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ  
МЕЕРВЕЙНА

Домбровский А. В.

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

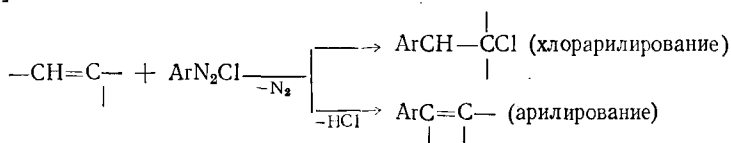
Библиография — 144 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

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

## I. ВВЕДЕНИЕ

Меервейн [1] в 1939 г. описал катализируемую хлоридом меди(II) реакцию непредельных соединений с арилдиазонийхлоридами (АДХ), в результате которой элиминировается 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 хлорарилрованием 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{MeCOO}^-$ ,  $\text{SO}_4\text{H}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др. Хлорарилрование можно рассматривать как частный (хотя и наиболее распространенный) случай общей реакции анион-арилрования непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. Далее оказалось, что кроме  $\text{CuCl}_2$  реакцию катализирует  $\text{CuCl}$  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 хлорарилрования 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-

горьих 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 Меервейна дискутируется длительное время. Было неясно, является ли реакция ионной или радикальной. Спорным также был вопрос, что является в действительности катализатором —  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{CuCl}$ ; в отсутствие этих солей в большинстве случаев не идет ни хлорарилрование, ни арилрование. Требовались теоретические и экспериментальные объяснения ряда побочных реакций и продуктов, сопровождающих хлорарилрование и арилрование. В разное время предлагались варианты механизма этой реакции, основанные на теоретических и экспериментальных исследованиях разного научного уровня. Предложенный Меервейном [1] и другими исследователями [2—4] поллярный механизм по ряду причин оказался неприемлемым. Как в ранних, так и в более поздних работах большинство исследователей этой реакции пришло к выводу, что реакция Меервейна подобно реакции Зандмейера катализируется галогенидами меди(I) и проходит по радикальному механизму [7, 8].

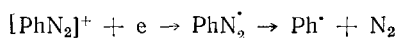
Реакцию Меервейна, по-видимому, следует рассматривать как расширенный вариант реакции Зандмейера, которая в этом случае протекает в присутствии неопределенного соединения. В реакции Зандмейера арильные радикалы и атомы галогена соединяются в арилгалогениды. В присутствии же неопределенного соединения эти частицы взаимодействуют с кратными связями, образуя продукты хлорарилрования и арилрования. Участие молекул неопределенного соединения, взаимодействующих с арилдиазонием и катализатором, по-видимому, приводит к возникновению в простейшем случае тройного реакционного комплекса [9], что в свою очередь вносит коррективы 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 неопределенного 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  $\pi$ -комплексы с многими олефинами даже в водной среде. Такие комплексы реагируют с АДХ, образуя продукты реакции Меервейна. Устойчивость комплексов уменьшается в ряду  $\text{CuCl} > \text{CuBr} > \text{CuI}$ ; цианид  $\text{CuCN}$  комплексов не образует и не катализирует реакцию Меервейна [16]. В связи с этим реакцию Меервейна и каталитическое действие в ней галогенидов меди следует рассматривать как радикальное окислительно-восстановительное присоединение к олефинам [17], механизм которого включает ряд последовательных элементарных реакций, приводящих к главным и побочным продуктам. Наиболее логичный и экспериментально обоснованный механизм взаимодействия системы АДХ — хлорид меди — неопределенное соединение предложен в работе [18] (реакции (1)—(8)).

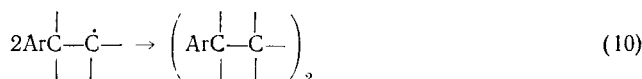
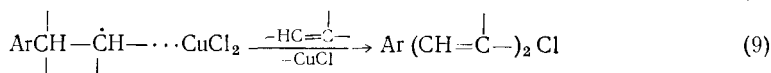
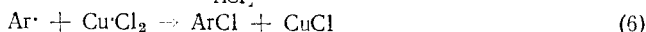
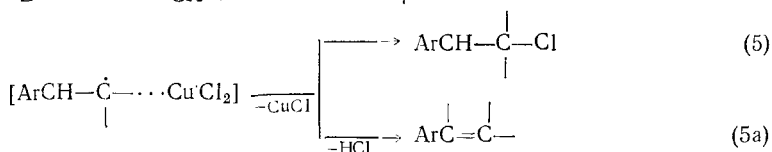
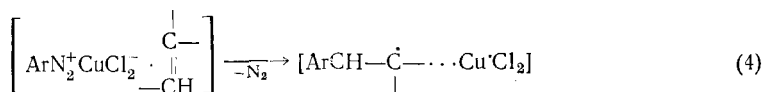
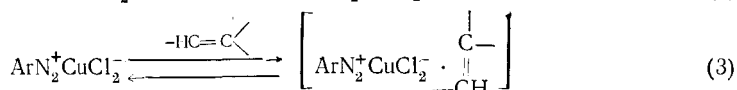
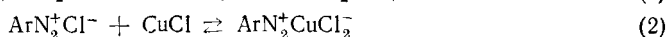
В классических условиях реакции Меервейна используется водно-ацетоновый раствор  $\text{CuCl}_2$ , восстановление которого ацетоном до  $\text{CuCl}$  хорошо известно [19] (реакция (1)). По-видимому, генерируемый в момент реакции  $\text{CuCl}$  более активен, чем заранее приготовленный препарат. Образовавшийся по ходу реакции или введенный в виде готового реактива  $\text{CuCl}$  образует двойную соль с АДХ (реакция (2)), в которой диазогруппа координируется с комплексным анионом  $\text{CuCl}_2^-$ ; такие комплексы известны для хлоридов переходных металлов [20]. Двойная соль далее образует с олефином ( $-\text{CH}=\text{C}<$ ) 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  $\text{Ar}^\cdot$ . 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  $\pi$ -связью олефина. В этом случае первоначально диазониевый катион восстанавливается по одноэлектронному механизму в арилдиазониевый радикал, который затем разлагается на радикал  $\text{Ar}^\cdot$  и свободный азот [21—23]:



Без выхода в объем среды радикал  $\text{Ar}^\cdot$  с олефином образуют жирно-ароматический радикал (реакция (4)), который при взаимодействии с  $\text{CuCl}_2$  в результате переноса радикала  $\text{Cl}^\cdot$  дает продукт хлорарилирования (реакция (5)). Если в алифатической части жирно-ароматического радикала при  $\alpha$ -атоме углерода имеется атом водорода, то последний и атом хлора могут отщепляться в виде  $\text{HCl}$  (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  $\text{Ar}^\cdot$  непосредственно.

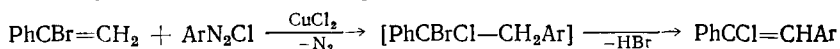


Таким образом, в условиях «купрокатализа» хлорарилирование протекает как редокс-инициируемое свободнорадикальное присоединение, проходящее через стадию образования комплексных интермедиатов катализатора с диазосоединением и непредельным соединением.

Если по каким-либо причинам радикалы  $\text{Ar}^\cdot$  и  $\text{Cl}^\cdot$  выходят из внутренней сферы реакционного комплекса, то происходят побочные реакции, в первую очередь образование  $\text{ArCl}$  (реакция Зандмейера), ароматических углеводородов и фенолов (реакции (6)—(8)). Реакция Меервейна 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  $\text{CuCl}_2$  (реакция (9)). В этом случае подобно полимеризации непредельных соединений на катализаторах с переменной валентностью получают 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  $\alpha$ -хлорстирол при взаимодействии с АДХ гладко и с хорошими выходами дает  $\alpha$ -хлорстильбены  $\text{PhCCl}=\text{CHAr}$  ( $\text{Ar}=\text{Ph}$ , 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ). Если в реакции используется  $\alpha$ -бромстирол, то практически с количественными выходами получают те же  $\alpha$ -хлорстильбены [33]:



Следовательно, арилирование  $\alpha$ -галогенстиролов протекает через стадию присоединения группы  $\text{Ar}$  и атома  $\text{Cl}$  арилдиазония по этиленовой связи. Поскольку в аддукте, полученном из  $\alpha$ -бромстирола, связь  $\text{C}-\text{Cl}$  прочнее, чем связь  $\text{C}-\text{Br}$ , при самопроизвольном разложении неустойчивого промежуточного аддукта отщепляется  $\text{HBr}$ , а не  $\text{HCl}$ , и в результате получается  $\alpha$ -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 ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOAlk}$  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 получают, если в пара-положении ароматического ядра имеются заместители, независимо от проявляемых ими электронных эффектов; орто- 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, диазоаминобензол, 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  $\text{FeCl}_2$  [30, 31, 38],  $\text{HgCl}_2$  [39],  $\text{LiPdCl}_2$  [40],  $\text{Pd}(\text{O})$  (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  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl}$ , которые берутся в количестве 10—20 мол. % на моль АДХ. Увеличение концентрации катализатора способствует протеканию реакции Зандмейера, а при меньших концентрациях возрастает образование  $\text{AgH}$  [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  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , которые не катализируют или слабо катализируют хлорарилрование и арилирование, значения потенциала  $E$  существенно выше [31]. Известны случаи, когда арилирование проходит в отсутствие катализаторов, например при реакции арилдiazониевых солей с кумарином [1], хинонами, ферроценом [2], что объясняется достаточно низким окислительно-восстановительным потенциалом этих соединений [31].

**Растворители.** Реакции хлорарилрования и арилирования идут обычно в водно-органической среде при энергичном перемешивании. В отсутствие воды реакции практически не начинаются. В тех случаях, когда арилдiazониевый и олефиновый компоненты растворяются в воде, реакции с успехом осуществляются в водной среде [2, 6]. Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность протекания реакции. 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 арилдiazония, 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 необходимого значения pH среды предложено вводить в реакционную смесь добавки  $\text{MeCOONa}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  [2].

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

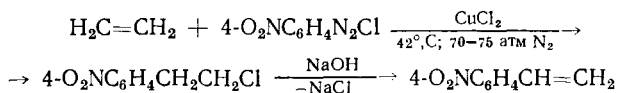
#### IV. НОВЕЙШИЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИИ МЕЕРВЕЙНА

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

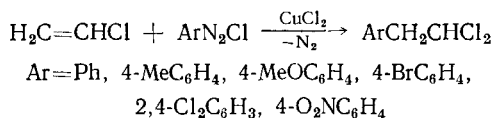
##### 1. Алкены, галогеналкены и некоторые винильные мономеры

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-

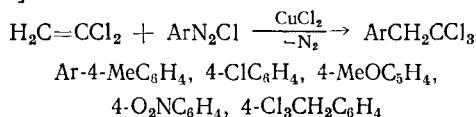
нии количественно превращается в 4-нитростирол [2]:



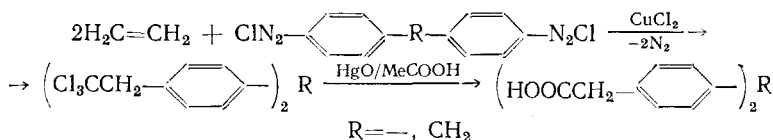
Галогеналкены с атомами галогенов при  $sp^2$ -атоме углерода образуют при взаимодействии с АДХ продукты хлорарилрования; при этом ориентация присоединения к кратной связи соответствует правилу Марковникова. Так, хлористый винил дает 1,1-дихлор-2-арилэтаны (60—70%) [44—46], которые послужили исходными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



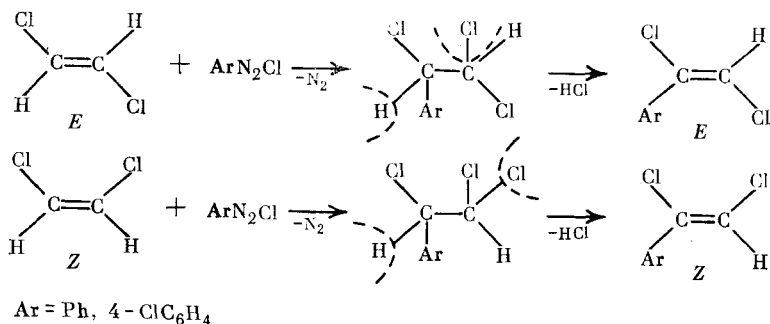
Хлористый винилиден особенно хорошо реагирует с АДХ, образуя 2,2,2-трихлорарилэтаны (~80%) [49], которые оказались удобными реагентами для получения арилукусных кислот [50] и 1,4-бис( $\beta$ , $\beta$ -дихлорвинил)бензола [51].



Хлористый бифенил-4,4'-бис-дiazоний реагирует по обоим diaзогруппам 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]:

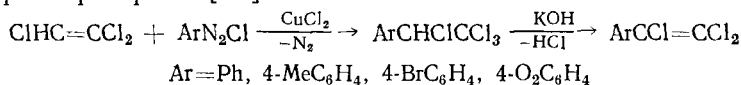


Симметричный дихлорэтилен плохо реагирует с АДХ. При этом реакционная способность *E*-изомера в два раза выше, чем *Z*-изомера. В результате получают 1,1,2-трихлор-2-арилэтаны (два конформера), которые при щелочном дегидрохлорировании превращаются в *E*- и *Z*-1,2-дихлорарилэтаны. Элиминирование HCl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

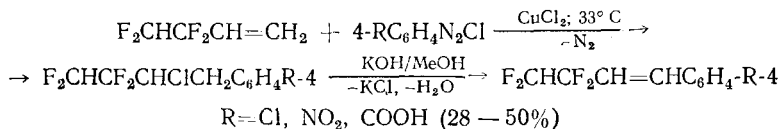


1,3-Дихлор-2-бутен с бензолдiazонийхлоридом дает  $\text{MeCCl}_2\text{CH(Ph)CH}_2\text{Cl}$  с небольшим выходом (~30%) [54], а трихлорэтилен со сред-

ними выходами (~50%) образует 1,1,1-тетрахлорарилэтаны, которые под действием спиртового раствора щелочи гладко дегидрохлорируются в  $\alpha,\beta,\beta$ -трихлорстиролы [55]:

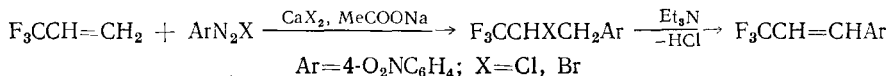


Фторсодержащие олефины реагируют с АДХ обычным образом, образуя аддукты, которые при дегидрохлорировании превращаются в соответствующие фторсодержащие арилпроизводные [56], например:



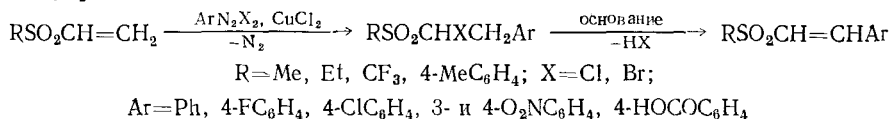
Аналогично реагируют  $\text{F}_2\text{CHCF}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ,  $\text{F}_2\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CF}=\text{CFCl}$ ; хлортрифторэтилен лишь в сравнительно жестких условиях (40—50°С,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

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



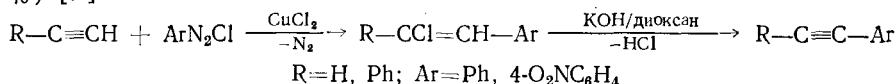
Реакции АДХ (катализатор  $\text{CuCl}_2$ ) с винилсиланами, винилфосфонатом и винилсульфонами также идут с присоединением к винильной части хлора и арильных групп в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положения соответственно. С выходами 15—37% винилсилан  $\text{Ph}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  образует соединения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

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



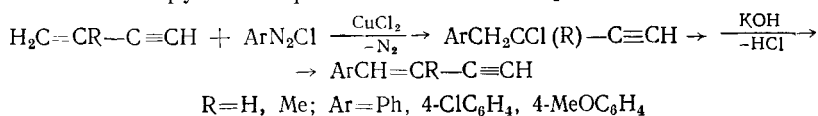
## 2. Ацетилены

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

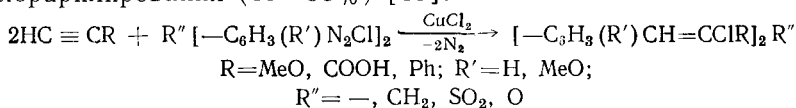


Винил- и изопропенилацетилен реагируют с АДХ по этиленовой связи, образуя хлорарилбутины, которые при дегидрохлорировании превращаются в арилбутенины. Наряду с хлорарилпроизводными в небольших

количествах обнаружены производные аллена [62—64].



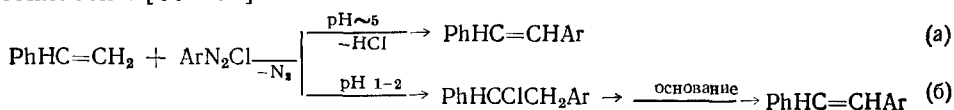
Тетразониевые хлориды на основе 4,4'-диаминобифенила, 4,4'-диамино-3,3'-диметоксибифенила, 4,4'-диаминодифенилсульфона и 4,4'-диаминодифенилового эфира реагируют по ацетиленовой связи с пропаргиловым спиртом, пропаргиловой кислотой и фенилацетиленом (катализатор  $\text{CuCl}$ ) с выделением азота за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



### 3. Арилэтилены

В реакциях анион-арилрования и арилрования 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.

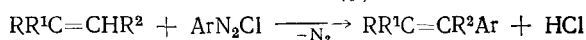
Стирол с АДХ в среде с  $\text{pH}\sim 5$  ( $\text{CuCl}_2$ , водно-ацетоновый раствор  $\text{MeCOONa}$ ) образует стильбены [2]; однако в кислой среде ( $\text{pH} 1-2$ ) происходит хлорарилрование и с хорошими выходами получают 1-хлор-1-фенил-2-арилэтаны, которые легко дегидрохлорируются и практически с количественными выходами превращаются в замещенные стильбены [66—68]:



а)  $\text{Ar}=\text{4-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

б)  $\text{Ar}=\text{4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \\ 4\text{-EtOCOC}_6\text{H}_4, 4\text{-Et}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4, \\ 2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 3\text{-O}_2\text{NH}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$

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 %):



$\text{R}=\text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4; \text{R}'=\text{H, Me, Ft, Cl, Ph};$

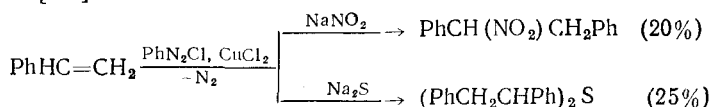
$\text{R}^2=\text{H, Et; Ar}=\text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4,$

$3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-HOCOC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4,$

$4\text{-NCC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeCOC}_6\text{H}_4, 4\text{-HOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-H}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4,$

$4\text{-Et}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-Et}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4$  [2, 33, 68, 69]

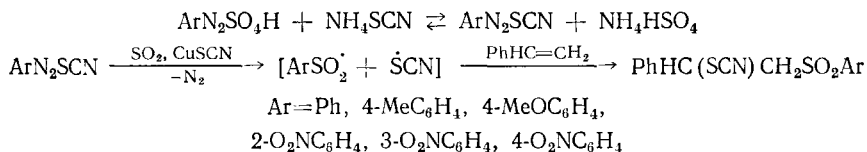
Стирол с солями бензолдиазония в присутствии нитрита или сульфида натрия вступает в катализируемую солями меди реакцию анион-арилрования [70]:



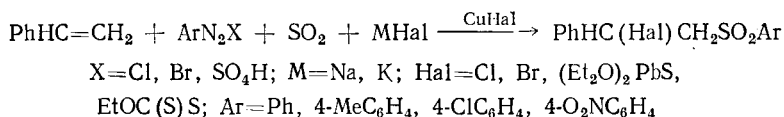
**Анион-арилрование стиролов.** В уксусно-ацетоновом растворе, насыщенном оксидом серы(IV), в присутствии роданид-анионов и роданида



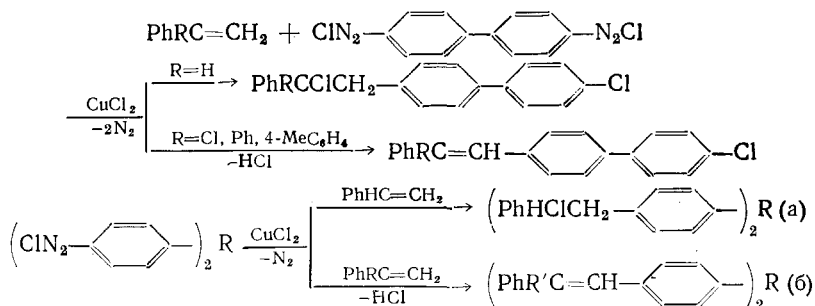
меди(I) стирол реагирует с сульфатами арилдiazониев. Считается, что в ходе реакции образуются роданиды арилдiazония, которые далее генерируют радикалы  $\text{Ar}^\cdot$ . Последние, реагируя с  $\text{SO}_2$ , дают арилсульфонильные радикалы, присоединяющиеся совместно с роданид-радикалами к этиленовой связи стирола. В результате получают 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 каталитических количеств ионов меди, стирол реагирует с ароматическими диазосоединениями, образуя кристаллические продукты анион-сульфонирования (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-дiazонием с выделением азота за счет обеих diaзогрупп, одна из которых реагирует по Зандмейеру, а другая хлорарилирует один моль стирола, образуя 4-хлор-4'-(2-хлор-2-фенилэтил)бифенил (выход 57%).  $\alpha$ -Замещенные стиролы ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cl}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ) дают продукты арилирования с участием одной diaзогруппы, а вторая diaзогруппа замещается на хлор (выходы ~50%) [52]:



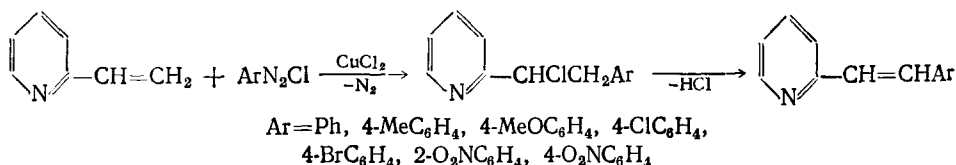
а)  $\text{R} = \text{S}$  (40),  $\text{CH}_2$  (67);

б)  $\text{R} = \text{S}$ ;  $\text{R}' = \text{Cl}$  (33),  $\text{Ph}$  (49);  $\text{R} = \text{CH}_2$ ;  $\text{R}' = \text{Cl}$  (54),  $\text{Ph}$  (49)

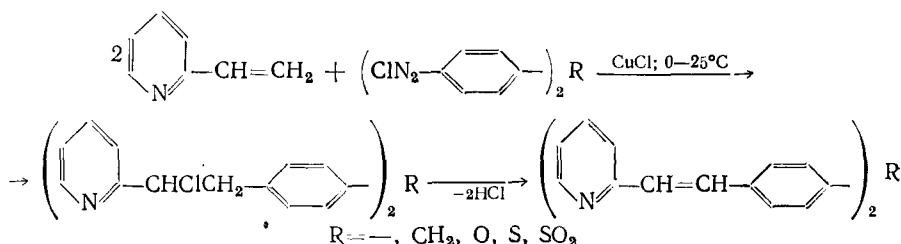
Имеется указание [71], что стирол арилируется бис-diazотированным бензидином в 4,4'-дистирилбифенил (выход 14%). Тетразонийхлориды с мостиковым атомом S или группой  $\text{CH}_2$  между бензольными ядрами реагируют со стиролом по обеим diaзогруппам. В реакции (а) diaзогруппы хлористого 4,4'-бис(diazоний)дифенилсульфида и хлористого 4,4'-бис(diazоний)дифенилметана реагируют с двумя молями стирола, образуя продукты хлорарилирования. В реакции (б)  $\alpha$ -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 стиrolу при взаимодействии с АДХ образует 1-хлор-1-(2'-пиридил)2-арилэтаны (выходы 50—60%), которые

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



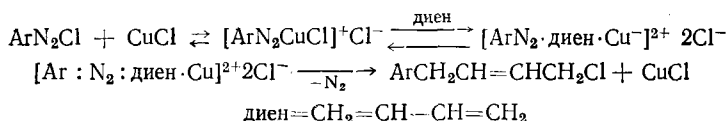
2-Винилпиридин также легко хлорарилируется тетразонийхлоридами, давая бис-аддукты которые при обработке спиртовым раствором щелочи превращаются в бис-стильбазолы (80%) [73]:



#### 4. Сопряженные диены

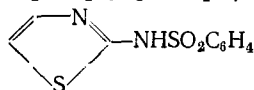
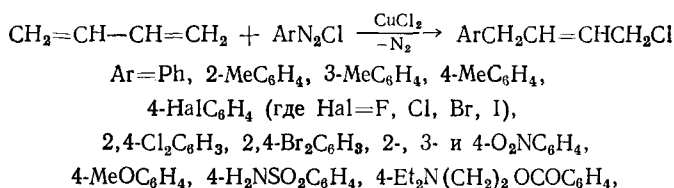
Сопряженные диены весьма энергично реагируют с ароматическими диазосоединениями с выделением азота от диазогруппы, давая продукты арилирования хлор- и анион-арилирования, которые хорошо образуются при каталитическом действии как CuCl<sub>2</sub>, так и CuCl.

Для объяснения механизма хлорарилирования сопряженных диенов в работе [8] на основании данных, полученных при измерении электропроводности системы ArN<sub>2</sub>Cl—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 диазогруппы и одновременным присоединением образующихся арильных радикалов и атомов хлора к диену в положения 1 и 4. В результате образуются 4-хлор-1-арил-2-бутены:



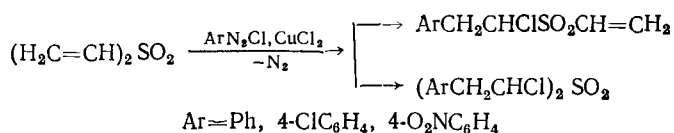
Предложенный механизм также позволяет объяснить хлорарилирование непредельных мономеров и образование продуктов побочных реакций (ArCl, теломеры, аддитивные димеры и др.) [52].

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

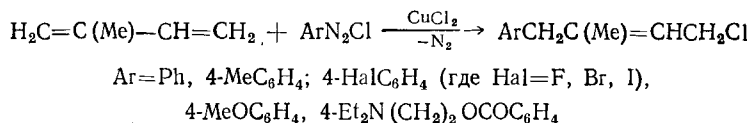


Дивинилсульфон, в котором практически отсутствует сопряжение между винильными группами, образует с АДХ аддукты как по одной,

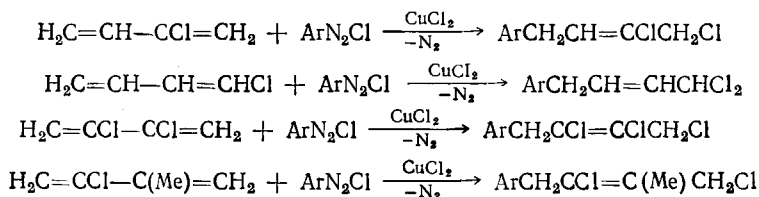
так и по двум винильным группам (выходы  $\sim 50\%$ ) [76]:



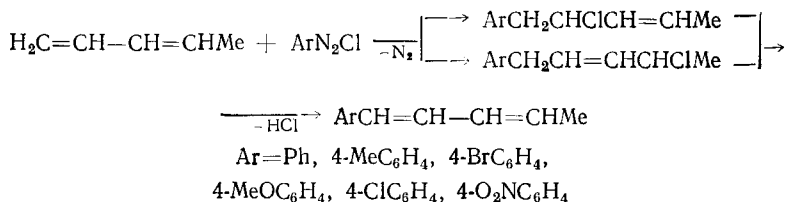
Изопрен хлорарилируется в положения 1 и 4, причем получаются 4-хлор-2-метил-1-арил-2-бутены (выходы 65—70%) [2, 75]:



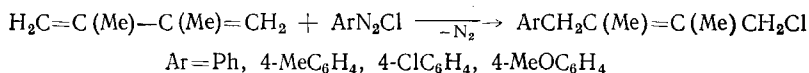
Аналогично реагируют с АДХ моно- и дихлорзамещенные сопряженные диены, давая с хорошими выходами 1,4-аддукты [2, 77—80]:



Пиперилен в реакциях с АДХ во всех случаях присоединяет радикал  $\text{Ag}^\cdot$  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  $\text{HCl}$ ; препаративно 1-арилпента-1,3-диены получают при взаимодействии их с основаниями [81]:

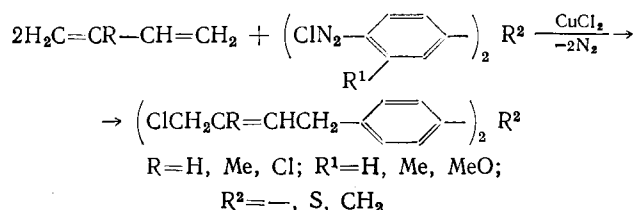


Диизопропенил хлорарилируется в 4-хлор-2,3-диметил-2-бутены (выходы 50—58%) [82]:

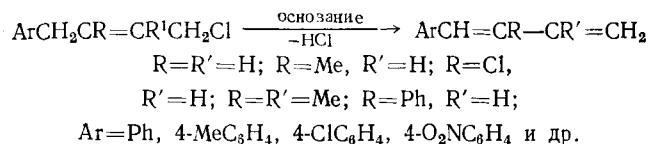


Описано хлорарилрование сопряженных диенов, катализируемое  $\text{FeCl}_2$ . Выходы получающихся при этом хлорарилбутенов несколько ниже ( $\sim 55\%$ ); в этом случае реакция сопровождается образованием значительных количеств продуктов реакции Зандмейера, теломеров и аддитивной димеризацией исходных мономеров [30, 31].

Тетразонийхлориды на основе бензидина и диаминов, содержащих мостиковые группы  $R^2$  между бензольными ядрами, хлорилируют сопряженные диены с участием обеих диазогрупп (выходы 50—60%) [83—85]:

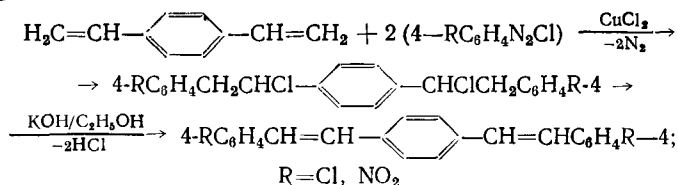


Хлорарилбутены — разносторонне реакционноспособные соединения, они послужили исходными реагентами, для получения ряда новых или труднодоступных веществ. Хлорарилбутены легко дегидрохлорируются основаниями, превращаясь в  $\alpha$ -арилбутадиены. В частности, разработан удобный метод дегидрохлорирования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

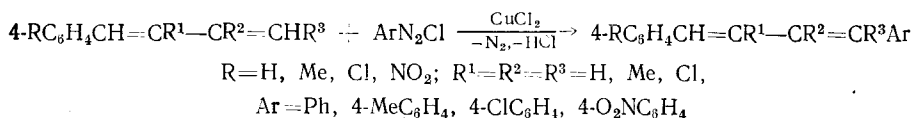


Широко используются реакции замещения аллильного атома хлора в хлорарилбутенах для синтеза 1-алкил-4-арил-2-бутиенов [2], 1-алкокси- и 1-амино-4-арил-2-бутиенов [79, 86], соответствующих четвертичных аммониевых солей [74], N-арилбутенилдиэтиламина [87], N-арилбутенилсульфонамидов [88], O,O-диэтил-4-арил-2-бутенилфосфонатов [89]. По реакции Соммле из хлорарилбутиенов 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 диариллоктатетраенов, содержащих заместители в ароматических ядрах и в алифатической цепи [31].

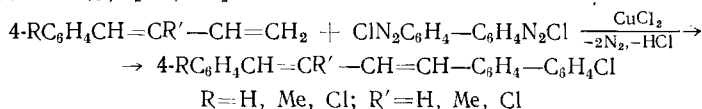
1,4-бис(4'-Хлорстирил)- и 1,4-бис(4'-нитростирил)бензол получают взаимодействием диазотированного *n*-хлор- или *n*-нитроанилина с 4,4'-дивинилбензолом с последующим дегидрохлорированием продуктов хлорарилрования (выходы 14 и 30%) [71]:



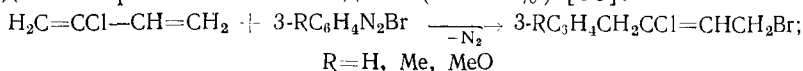
Особый интерес представляет катализируемая хлоридами меди реакция АДХ с сопряженными арилбутадиенами. В этом случае происходит арилирование — замещение концевых атомов водорода в алифатической цепи на арильный радикал диазосоединения. В результате получают сопряженные 1,4-диарилбутадиены [2, 92, 93]:



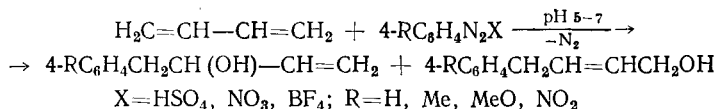
При взаимодействии  $\alpha$ -арилбутадиенов с хлоридами 4,4'-бифенил-бис-диазония выделяется азот от обеих диазогрупп. При этом одна диазогруппа участвует в арилировании, а вторая — реагирует по Зандмейеру (выход ~35%) [94, 95]:



Кроме реакций с АДХ описано взаимодействие сопряженных диснов с солями арилдиазония, содержащими другие анионы. Дивинил с бромидом бензольдиазония (катализатор  $\text{CuBr}_2$ ) с небольшим выходом (~20%) образует  $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  [2]: хлороцен бромарилрует с удовлетворительными выходами (50–58%) [96]:

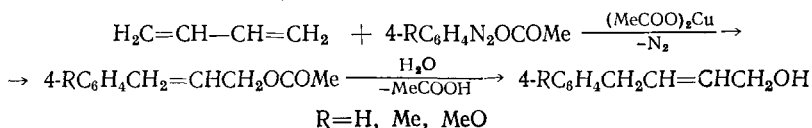


Взаимодействие дивинила с сульфатами и нитратами арилдиазониев, катализируемое  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  соответственно с добавками порошка  $\text{Cu}$  или  $\text{Fe}$ , приводит к образованию смеси 2,1- и 1,4-оксиарил-2-бутенов (соотношение 1 : 4, общий выход ~25%). Те же оксиарилбутены (соотношение 1 : 7, общий выход ~40%) получают и в реакции дивинила с борфторидами арилдиазония (катализатор  $(\text{MeCOO})_2\text{Cu}$ ):

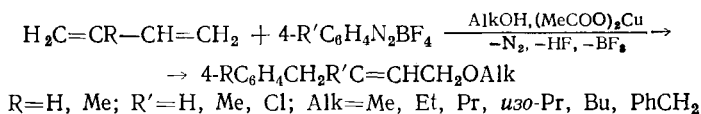


По-видимому, первоначально образуются продукты анион-арилирования, которые в условиях реакции (водно-ацетоновая среда) гидролизуются в оксиарилбутены [97].

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

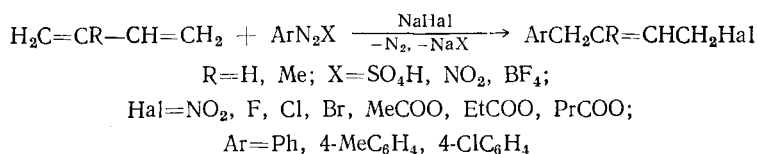


Дивинил и изопрен в водно-спиртовых средах с борфторидами арилдиазониев образуют 1-алкокси-4-арил-2-бутены (выходы 30—50% для первичных спиртов); вторичные спирты дают низкие выходы (~15%), а третичные спирты практически в реакцию не вступают [99].

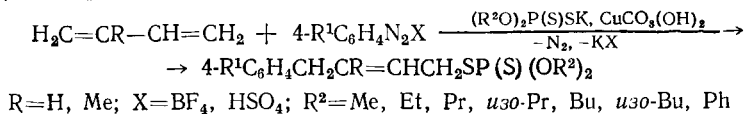


В присутствии этиленгликоля алкоксилирование указанных диенов происходит с участием обоих гидроксильных групп и дает с выходом 35—57% эфиры  $(4\text{-R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CR}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2)_2$  [99].

Те же диены при взаимодействии с сульфатами, нитратами и борфторидами арилдиазониев в присутствии нитрата натрия, галогенидов натрия или натриевых солей карбоновых кислот при каталитическом 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]:



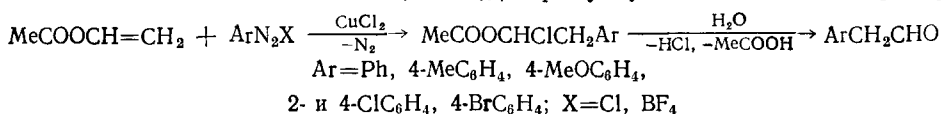
Дивинил и изопрен при взаимодействии с борфторидами или сульфатами арилдиазониев в присутствии калиевых солей О,О-диалкил- или О,О-дифенилдитиофосфатов дают продукты 1,4-присоединения (выход 66—80%) [101]:



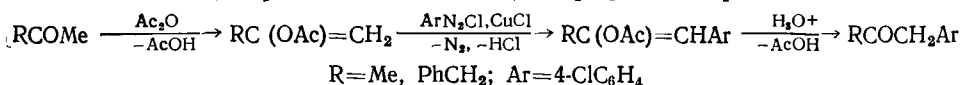
## 5. Виниловые эфиры, $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды и кетоны

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,

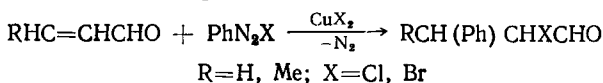
давая с высокими выходами ( $\sim 90\%$ ) арилуксусные альдегиды [104].



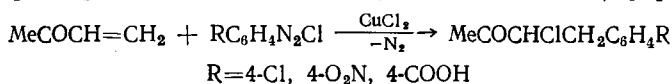
На основе реакции АДХ с енолацетатами предложен метод синтеза  $\alpha$ -арилкетонов. Для этого из исходного кетона получают енолацетат (или енолбензоат, енолдисульфид). Последний при взаимодействии с АДХ арилируется по  $\alpha$ -положению этиленовой связи. После снятия ацетильной группы (гидролиз) получается  $\alpha$ -арилкетон. Таким способом были получены  $\text{ArCH}_2\text{COMe}$  (из ацетона),  $\text{ArCH}_2\text{COPh}$  (из ацетофенона),  $\text{ArPhCHCOPh}$  (из фенилбензилкетона) и др. [103, 105]:



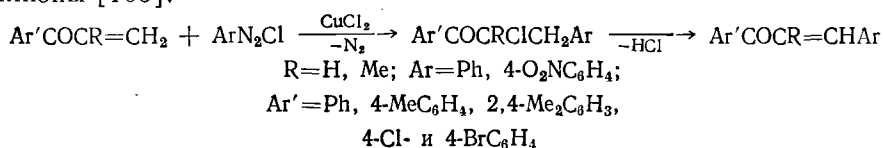
Акролеин и кротоновый альдегид хлор- и бромфенилируются, присоединяя галоген и радикал  $\text{Ph}^\cdot$  к этиленовой связи в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положения соответственно. Лучшие результаты (выходы 20—50%) получаются, если реакцию вести при 0—2° С и  $\text{pH} \sim 7$  [2]:



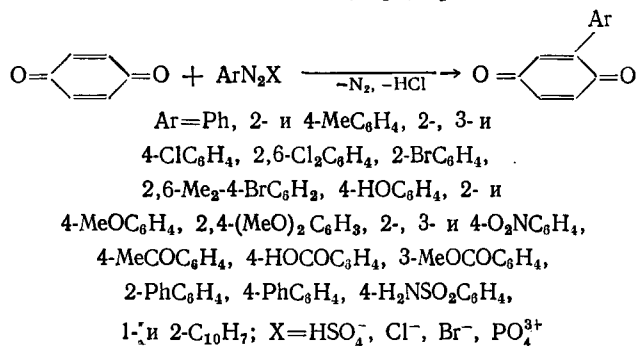
Аналогично хлорарилируется метилвинилкетон, образуя  $\alpha$ -хлорзамещенные жирно-ароматические кетоны (выходы 20—40%) [2]:



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

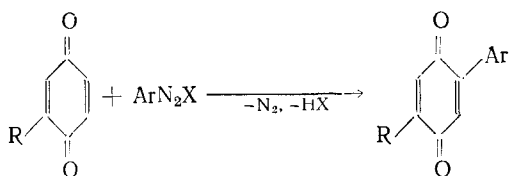


Хиноны с солями арилдиазония вступают в энергичную реакцию арирования, которая отличается тем, что идет в отсутствие катализаторов из-за низкого редокс-потенциала хинойдной системы [31]. Широко изучено арирование *n*-бензохинона. Эта реакция является превосходным методом синтеза многочисленных моноарил-*n*-бензохинонов, 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

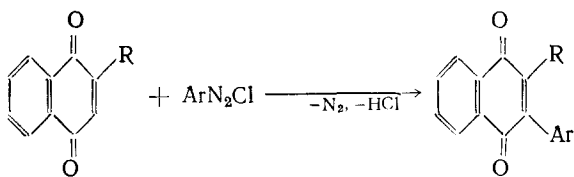
с удовлетворительными выходами [2, 6]:



R=Me, Cl, Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
4-MeOCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Ar=Ph, 3- и 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
2- и 3-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-, 3- и 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
4-MeOCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1- и 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>; X=HSO<sub>4</sub>, Cl

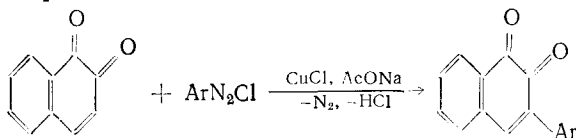
2,3-, 2,5- и 2,6-Дизамещенные *n*-бензохиноны хорошо арилируются диазосоединениями (первые — в положение 5, вторые и третьи — в положение 3) [2, 6].

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]:



R=H, Me, OH, MeO; Ar=Ph, 2- и  
4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
3- и 4-O<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 4-HOCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
4-HOSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-HO-4-HOCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>

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

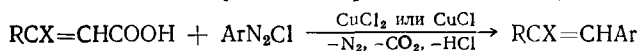


Ar=2-, 3- и 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

## 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<sup>•</sup> 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 стильбенов, выходы которых в большинстве случаев хорошие или вполне удовлетворительные [2, 6].



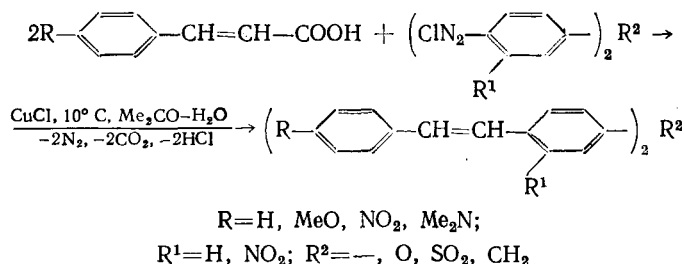
X=H, Ph и др. арильные группы;

Ar=Ph и др. арильные группы

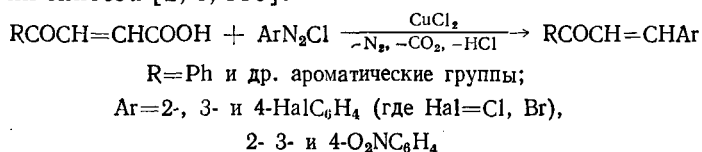
Из диазотированных фторанилинов и производных коричных кислот этим путем были получены фторсодержащие стильбены 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=

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

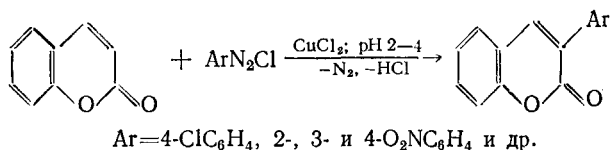
Коричные кислоты при взаимодействии с тетразонийхлоридами — бис-дiazонийбифенилом, бис-дiazоний-3,3'-динитробифенилом, бис-дiazонийдифенилметаном, бис-дiazонийдифенилоксидом и бис-дiazонийди-сульфоном — дают соответствующие бис-стильбены (выход ~50%), обладающие полупроводниковой светочувствительностью [109]:



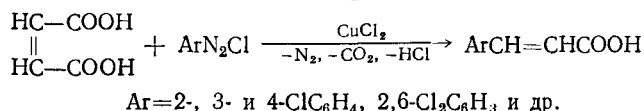
Аналогично с АДХ реагируют  $\beta$ -ароилакриловые кислоты, давая, как правило, с высокими выходами халконы, что представляет собой хороший метод их синтеза [2, 6, 110]:



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

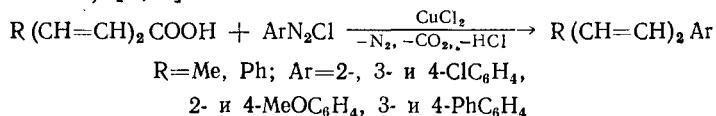


В реакциях АДХ с малеиновой кислотой одна из групп  $\text{COOH}$  отщепляется, и в результате получаются коричные кислоты (выходы ~60%):

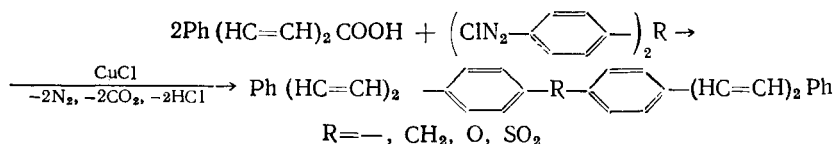


При арировании цитраконовой или броммалеиновой кислоты отщепляется группа  $\text{COOH}$ , соседняя с метильной группой или атомом брома соответственно [2, 6].

В условиях реакции Меервейна сорбиновая и циннамилиленуксусная кислоты арилируются по  $\alpha$ -атому углерода с одновременным декарбоксилированием. В результате получают 1-метил-4-арил- и 1,4-диарил-1,3-бутadiены (для последних эта реакция является одним из хороших методов синтеза) [2, 6]:

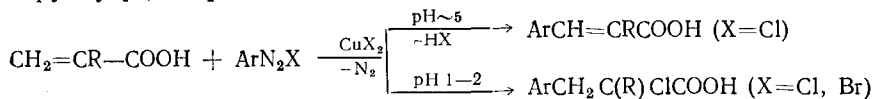


Циннамилиденуксусная кислота реагирует с ароматическими тетразонийхлоридами, давая бис-бутadiены (выходы до 64%) [109]:





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

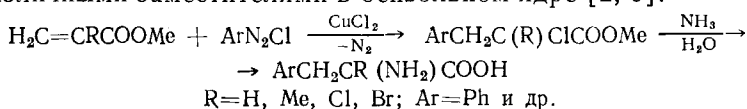


$\text{R}=\text{H}, \text{Me}; \text{Ar}=\text{2- и 4-MeC}_6\text{H}_4,$

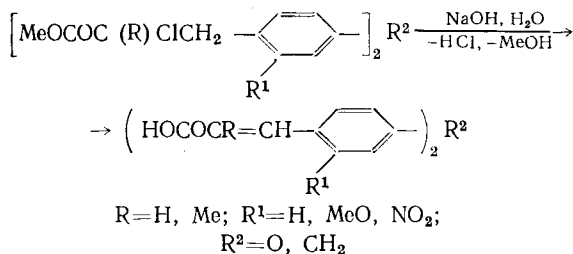
$\text{2-, 3- и 4-ClC}_6\text{H}_4, \text{2-, 3- и 4-BrC}_6\text{H}_4,$

$\text{2-, 3- и 4-ONC}_6\text{H}_4, \text{2- и 4-MeOC}_6\text{H}_4, \text{1-C}_{10}\text{H}_7$

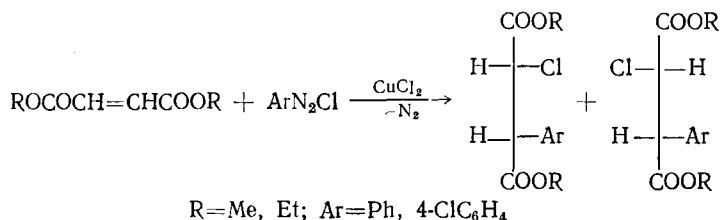
Метилловые эфиры акриловой и метакриловой кислот, реагируя с АДХ, присоединяют в  $\alpha$ -положение атом хлора, а в  $\beta$ -положение — арильный радикал диазосоединения. В результате получают продукты хлорарилрования (выходы достигают 70%) [2, 112, 113]. Продукты, полученные из акриловой кислоты и ее производных, являются ценными исходными соединениями для получения замещенных коричневых кислот и их эфиров, а после аммонолиза — источником фенилаланинов 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: хлорарилрование с участием обеих диазогрупп (главная реакция, выходы продуктов 42—62%) и хлорарилрование с участием одной диазогруппы и заменой второй диазогруппы на атом хлора по реакции Зандмейера (выходы 5—21%). Реакции катализируются в присутствии как  $\text{CuCl}_2$ , так и  $\text{FeCl}_2$ , однако последний способствует образованию теломеров. Продукты бис-хлорарилрования гладко дегидрохлорируются и омыляются щелочью, превращаясь в соответствующие бис-коричневые кислоты [114]:

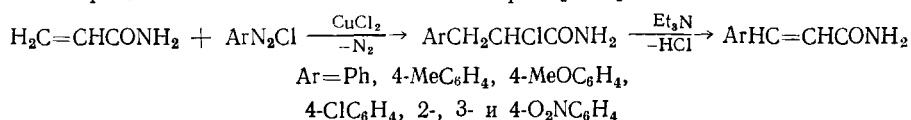


Реакция эфиров малеиновой и фумаровой кислот с АДХ происходит в основном как *транс*-присоединение радикала  $\text{Ar}^\cdot$  и атома хлора по этиленовой связи эфиров фумаровой кислоты; в которые в условиях реакции изомеризуются и эфиры малеиновой кислоты [115]. В результате получается смесь *эритро*-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

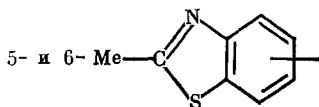
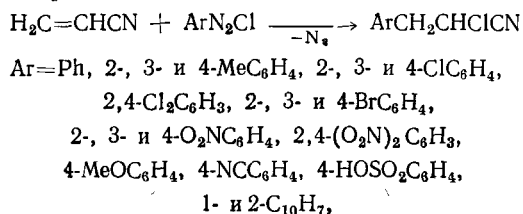


Акриламид при взаимодействии вступает в реакцию хлорарилрования и с хорошими выходами (60—70%) дает амиды  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -арилпропионовых кислот, которые при дегидрохлорировании органическими ос-

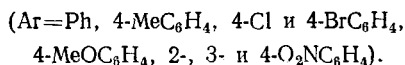
нованиями гладко превращаются в амиды  $\beta$ -арилакриновых кислот, что также представляет синтетический интерес [117]:



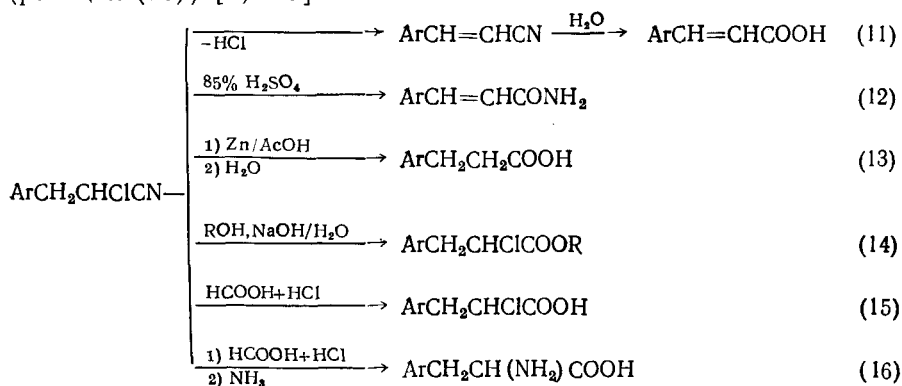
Акрилонитрил — важнейшее производное  $\alpha,\beta$ -непредельной кислоты — широко использован в реакциях с многочисленными АДХ, в результате чего с хорошими выходами (до 90%) получаются  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -арилпропионитрилы. Реакции катализируются действием  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  и другими катализаторами [2, 6, 18, 19, 118, 119]:



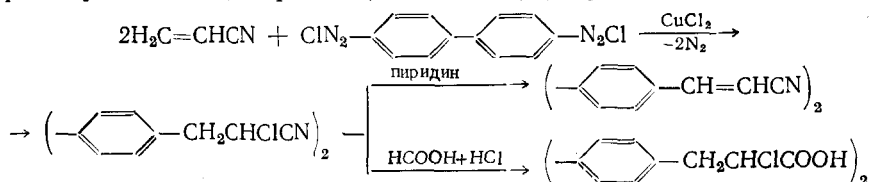
Аналогично  $\alpha$ -метил- и  $\alpha$ -хлоракиронитрил образуют  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -арилизобутиронитрилы  $\text{ArCH}_2\text{C}(\text{Me})\text{ClCN}$  [120] и нитрилы  $\alpha,\alpha$ -дихлор- $\beta$ -арил-акриловых кислот  $\text{ArCH}_2\text{CCl}_2\text{CN}$  [121] соответственно с выходами 50—70%



Хлорарилпропионитрилы послужили исходными реагентами для синтеза новых малодоступных соединений. Так, они легко дегидрохлорируются основаниями, превращаясь с почти количественными выходами в нитрилы коричневых 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 гидрокоричневые кислоты (реакция (13)) [2], а щелочное омыление в водном спирте — эфиры  $\alpha$ -хлоргидрокоричневых кислот ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ , реакция (14)) [2]. Эфир 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHClCOOMe}$  предложено использовать для борьбы с овсюгом в посевах пшеницы [123, 124]. При омылении хлорпропионитрилов смесью концентрированных муравьиной и соляной кислот с выходами (~95%) получают  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -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]:

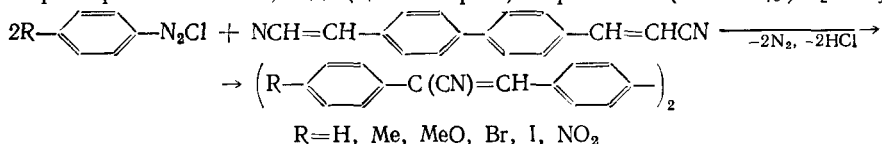


Бифенил-4,4'-бис-дiazонийхлорид реагирует с акрилонитрилом с выделением азота от обеих diaзогрупп и образует 4,4'-бис-(2-хлор-2-цианэтил)бифенил (выход 78%). Последний легко дегидрохлорируется, превращаясь в 4,4'-бис-(2-цианэтил)бифенил (выход 71%), а при нагревании со смесью концентрированных HCOOH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

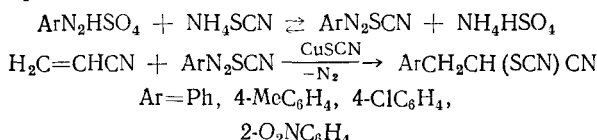


Аналогично акрилонитрил дает продукты хлорарилрования  $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHClCN})_2$ ,  $\text{X}=\text{CH}_2$ , S с хлоридами бис-diazонийдифенилметана и бис-diazонийдифенилсульфида (выходы 44 и 66%) [52].

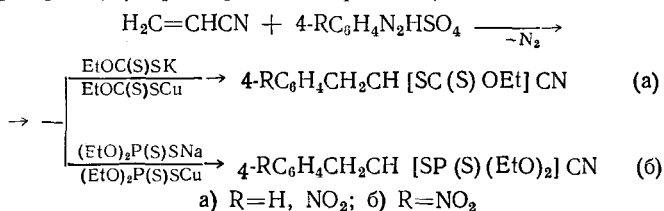
4,4'-бис-(2-Цианэтил)бифенил в реакциях с АДХ арилируется в  $\alpha$ -положения по отношению к группе CN (соотношение реагентов 1:2, катализатор CuCl, pH 2—4, водно-ацетоновая среда), давая продукты бис-арилрования — 4,4'-ди(цианстирил)бифенилы (33—52%) [126]:



Анион-арилрование акрилонитрила при действии солей diaзония  $\text{ArN}_2^+\text{A}^-$  также протекает с присоединением аниона  $\text{A}^-$  и радикала diaзосоединения в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положения этиленовой связи соответственно. Показано, что взаимодействие акрилонитрила с сульфатами арилдiazониев в присутствии роданид-ионов и каталитических количеств роданида меди (I) приводит к  $\alpha$ -родано- $\beta$ -арилпропионитрилам (выходы ~60%). [47]. В этом случае получают также значительные количества  $\text{ArSCN}$  (до 35%) [127]. По-видимому, первоначально в обменной реакции образуются роданиды арилдiazониев, которые далее реагируют с акрилонитрилом по известной схеме:



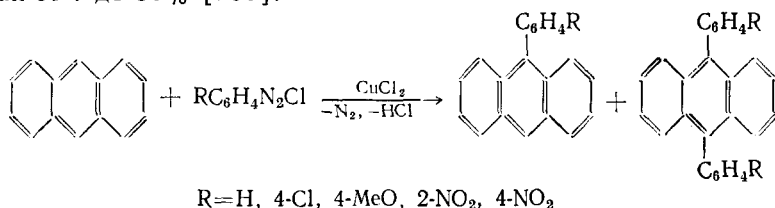
Аналогично в присутствии этилксантогенатов калия и меди(I) получены  $\alpha$ -(О-этилдитиокарбонато)- $\beta$ -арилпропионитрилы [128], а в присутствии диэтилдитиофосфатов натрия и меди(I) образуются  $\alpha$ -(О,О-диэтилдитиофосфато)- $\beta$ -арилпропионитрилы (выходы 40—72%) [129]:



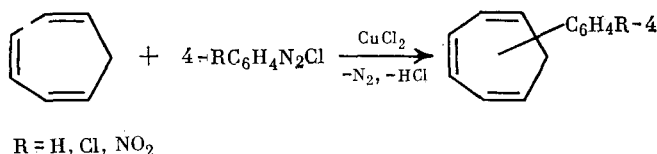
## 7. Ароматические системы

В заключение рассмотрим данные по арилрованию ароматических систем, которое проходит в условиях реакции Меервейна 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-

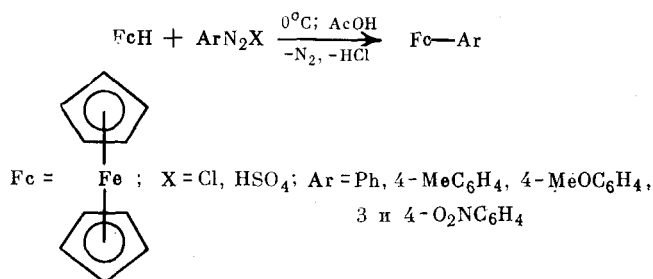
лирования. Так, антрацен арилируется под действием АДХ, образует смеси 9-арил- и 9,10-диарилантраценов, выходы которых колеблются в пределах от 7 до 54% [130]:



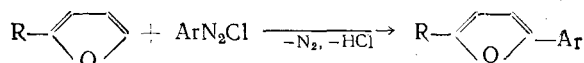
1,3,5-Циклогептатриен также арилируется, образуя с небольшими выходами (7—29%) арилциклогептатриен (положение группы Ar не установлено) [131]:



В работах Несмеянова, 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 наибольшими выходами арилируется в  $\alpha$ -положение [135, 136].  $\alpha$ -Замещенные фураны — фурфурол, 2-ацетилфуран, 2-фуранкарбоновая кислота и фурил-2-нитроэтилен — арилируются в положение 5 при взаимодействии с различными АДХ (катализаторы  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{CuCl}$ ), давая 5-арил-2-замещенные фураны, выходы которых колеблются в пределах от 6 до 80%:



$\text{R} = \text{CHO}, \text{Ar} = 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-HOC}_6\text{H}_3, 4\text{-PhC}_6\text{H}_4,$

$4\text{-(4-MeOC}_6\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_4$  [137—139];  $\text{R} = \text{COMe},$

$\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  [140];

$\text{R} = \text{COOH}, \text{Ar} = 3\text{- и } 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4,$

3- и 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  [141, 142];  $\text{R} = \text{COOAlk}$  ( $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ ),

$\text{Ar} = 2\text{-}, 3\text{- и } 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{- и } 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4,$

2,4- $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$  [136, 142];  $\text{R} = \text{COCOON}, \text{Ar} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$  [143];

$\text{R} = \text{CH}=\text{CHNO}_2, \text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4,$

4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  [144]

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

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

Для органического синтеза несомненный интерес представляет дальнейшее расширение круга использованных в реакции Меервейна 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. Rondstedt Ch. S. Organic Reactions, 1976, v. 24, p. 225.
7. Кикоть Б. С., Казыцина Л. А., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 966.
8. Ганущак Н. И., Голик В. Д., Мигайчук И. В. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2356.
9. Rondstedt C. S., Vogl O. J. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2313.
10. Кочешков К. А., Несмеянов А. Н. Ж. общ. химии, 1936, т. 6, с. 144.
11. Реутов 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. Казыцина Л. А., Реутов 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. Ковальчук Е. П., Ганущак Н. И., Копылец В. И., Крупак И. Н., Обушак Н. Д. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2540.
22. Ковальчук Е. П., Ганущак Н. И., Присяжный В. М., Обушак Н. Д. Укр. хим. ж., 1982, т. 48, с. 491.
23. Ковальчук 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. И. 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., Кандрор 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. Rondstedt 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. I, v. 84, p. 383; РЖХим, 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., Дзумедзей 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., Гришук 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., Испирян 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. *Rondestedt Ch. C. J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 2618.
57. Фалков 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 Industr. 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., Бадалян Ш. Ю. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 247.
65. Ганущак Н. И., Прокопишин И. Ю., Зюбрик 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., Гришук 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., Прокопишин И. Ю., Зюбрик 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., Испирян 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. Гришук 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., Прибыткова 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., Adcoti 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'Esuyer 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., Levisalles 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 промысл. органич. синтеза), 1967, № 1, с. 173.
119. Федоров Б. С., Прибыткова 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. Мозилевский М. Ю., Морозова Н. Т., Антропова О. Е. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1822.
126. Ганущак Н. И., Прокопишин И. Ю., Зюбрик 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., Lalonde 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. Frim R., Kovač 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 гетероцикл. 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. фармац. ж., 1978, т. 12, с. 38.
144. Олейник А. Ф., Модникова Г. А., Возякова Т. И., Бургова Е. Н., Новицкий К. Ю. Химия гетероцикл. соед., 1975, с. 452.