

# Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов

Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Н.И.Ганущак, А.В.Домбровский

Тернопольский педагогический институт  
Украина, 282009 Тернополь, ул. М.Кривоноса, 2  
Львовский государственный университет  
Украина, 290000 Львов, Университетская ул., 1

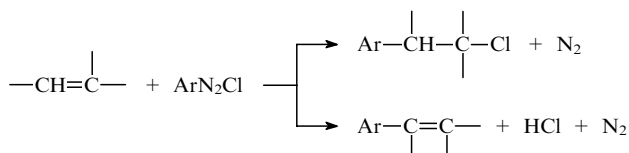
Дан обзор реакций ароматических солей диазония с диеновыми и монопредельными соединениями в присутствии нуклеофилов. Рассмотрены некоторые превращения продуктов реакций и их применение.  
Библиография — 63 ссылки.

## Оглавление

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                     | 269 |
| II. Факторы, определяющие эффективность реакции | 269 |
| III. Анионарирование 1,3-диенов                 | 270 |
| IV. Анионарирование монопредельных соединений   | 273 |
| V. Механизм реакции анионарирования             | 277 |

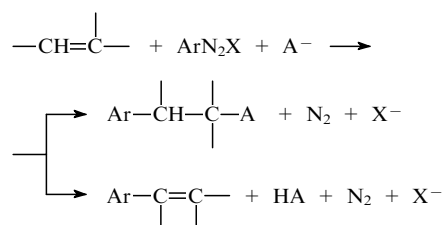
## I. Введение

Реакция арилдиазонийхлоридов с непредельными соединениями в присутствии солей меди (реакция Меервейна или Меервейна–Шустера) была описана в 1939 г.<sup>1</sup> и сразу же нашла широкое применение в синтетической органической химии для получения арил- и хлорарилзамещенных производных.<sup>2–19</sup>



Долгое время существовало мнение, что реакцию катализируют только галогениды меди, а сульфаты, нитраты и другие соли диазония не взаимодействуют с непредельными соединениями. Это объяснялось тем, что в реакции использовались кислые, а не нейтральные соли диазония, а также соли двухвалентной меди, тогда как катализатором разложения солей диазония являются соли одновалентной меди. Известно, что этиленовые соединения способны в определен-

ных условиях восстанавливать галогениды двухвалентной меди до одновалентной. Однако, сульфаты и нитраты двухвалентной меди, по-видимому, трудно восстанавливаются в кислой среде, так как кислоты ингибируют восстановление солей двухвалентной меди.<sup>19</sup> Только в начале 80-х годов были найдены условия, при которых сульфаты, нитраты и тетрафторобораты арилдиазония также вступают в реакцию с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов с образованием продуктов присоединения по кратной связи арильной группы и аниона.<sup>10–15</sup> Такое направление реакции нами предложено называть реакцией анионарирования.<sup>10,16</sup> Если в качестве анионоидного реагента использован хлорид натрия, то реакция Меервейна становится частным случаем реакции анионарирования.<sup>14</sup>



**Б.Д.Гришук.** Кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии Тернопольского педагогического института. Телефон (035–22)34–910

**П.М.Горбовой.** Ассистент той же кафедры.

**Н.И.Ганущак.** Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии Львовского государственного университета.

Область научных интересов авторов: химия непредельных соединений и ароматических диазосоединений.

Дата поступления 8 сентября 1993 г.

## II. Факторы, определяющие эффективность реакции

Впервые возможность анионарирования диенов сульфатами, нитратами и другими солями диазония была раскрыта в работе<sup>10</sup>. Позднее были выяснены факторы, определяющие эффективность реакции анионарирования.

**Соли диазония.** Из сульфатов, нитратов, ацетатов и тетрафтороборатов арилдиазония наиболее удобными в реакции анионарирования оказались тетрафторобораты арилдиазония — весьма устойчивые соединения, которые можно хранить в течение долгого времени.

Замечено, что лучшие выходы продуктов реакции анион-арилирования получаются, если в ароматическом ядре нет заместителей вообще, либо заместители имеются в пара- или орто-положении, независимо от их природы. Мета-замещенные соединения дают существенно меньшие выходы.<sup>20</sup>

**Непределённые соединения.** В реакции анионарирования изучены как мононепределённые, так и диеновые соединения. Если в реакционной системе присутствует один и тот же анионоидный реагент, то выходы продуктов анионарирования (дивинила, изопрена и хлоропрена) сопоставимы.<sup>11–13</sup>

Наиболее легко вступают в реакцию анионарирования винильные мономеры  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$  и  $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ , у которых кратная связь активирована одной или двумя электроноакцепторными группами ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{CN}, \text{Ar}, \text{COR}, \text{COOH}, \text{COOAlk}, \text{P}^{\text{V}}=\text{O}$  и т.д.).<sup>20–22</sup> Из-за высокой способности солей меди или железа к переносу радикальных цепей, такие мономеры не образуют в условиях реакции высокомолекулярных соединений.

**Катализаторы.** В качестве катализаторов реакции анионарирования испытаны различные соединения, в частности ацетат, роданид, гидрокарбонат, тетрафторборат, О,О-диэтилдитиофосфат, этилксантогенат меди, а также системы  $\text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}$ . Оптимальное мольное соотношение диазосоли к катализатору находится в пределах от 0.1 до 0.01–0.025. Необходимо отметить, что анион соли меди практически не влияет на протекание реакции. Кроме того, в этих условиях происходит обменная реакция между солями меди и анионоидными реагентами с образованием  $\text{CuA}_2$ . В большинстве случаев наличие катализатора — солей меди или железа — является обязательным условием, но иногда реакция анионарирования может протекать и в отсутствие катализатора.<sup>17, 18, 20, 22</sup>

**Анионоидные реагенты.** В качестве анионоидных реагентов наиболее часто использовались соли щелочных металлов или аммония. В реакции исследованы такие анионоидные реагенты как хлориды, бромиды, иодиды, фториды, сульфиды, нитриты, роданиды, О,О-диэтилдитиофосфаты, ксантогенаты, N,N-диэтилдитиокарбаматы, а также соли карбоновых кислот. Кроме солей в качестве анионоидных реагентов успешно использованы вода, метиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, изобутиловый, *втор*-бутиловый, *трет*-бутиловый и бензиловый спирты, этиленгликоль, муравьиная кислота.

**Растворители.** Реакцию анионарирования проводили в различных растворителях: воде, ацетоне, ацетонитриле, диэтиловом эфире, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, спирте. Если непределённое соединение растворяется в воде, то реакцию можно осуществить в водной среде,<sup>23</sup> но в связи с тем, что большинство непределённых соединений в воде не растворяется, реакцию обычно проводят в водно-органической среде. Оптимальными реакционными средами являются смеси вода–ацетон или вода–ацетонитрил в соотношении 1:(1–4).<sup>14, 20–22</sup> В ряде случаев реакция протекает только в органическом растворителе. При использовании в качестве реакционной среды водно-ацетоновых или спиртово-ацетоновых систем в отсутствие других анионоидных реагентов спирт или вода выступают как внешние нуклеофилы, при этом протекают реакции гидрокси- и алкоксиарилирования.

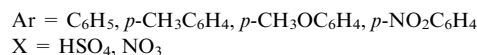
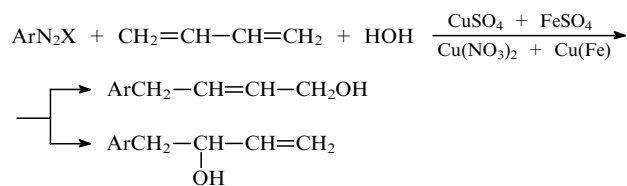
**Кислотность среды.** Оптимальные значения pH реакционной среды находятся в пределах от 4 до 6; для поддержания и регулирования необходимого значения pH вводят следующие добавки:  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

**Температурный режим.** Реакция анионарирования в зависимости от степени нуклеофильности вводимого аниона и порядка введения реагентов протекает в интервале температур от  $-65$  до  $+25^\circ\text{C}$ . Если не регулировать температуру, то реакция становится неконтролируемой, быстро поднимается температура, обильно выделяется азот; в таких случаях превалирует процесс замещения диазогруппы на анионы, присутствующие в смеси.

**Проведение реакции.** Оптимальным является следующий порядок введения реагентов в реакционную смесь: катализатор, растворитель, непределённое соединение, соль диазония. Если последним вводится анионоидный реагент, то реакция протекает, как правило, очень быстро, о чем свидетельствует активное выделение азота. При введении последним реагентом соли диазония реакция протекает спокойно даже при более высокой температуре. Наиболее удачное соотношение реагентов — соль диазония : непределённое соединение : анионоидный реагент — 1 : (1–1.5) : (1.25–2).

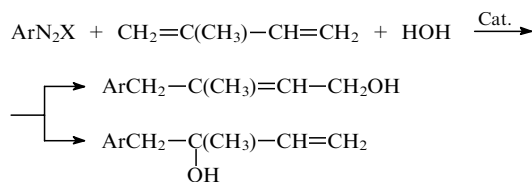
### III. Анионарирование 1,3-диенов

В работе<sup>24</sup> рассмотрено влияние природы ароматической соли диазония, катализатора и его количества, величины pH среды на выходы конечных продуктов реакции гидроксиарилирования дивинила (гидроксиарилбутенов) и соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. При более подробном изучении установлено,<sup>11</sup> что сульфаты и нитраты арилдиазония реагируют с дивинилом в присутствии катализатора в водно-ацетоновой среде при pH 5–7 с энергичным выделением азота и образованием гидроксифенилбутенов.<sup>11</sup> Лучшие выходы продуктов гидроксифенилирования дивинила получаются при использовании в качестве катализатора смеси сульфатов меди и железа(II), нитрата меди и медного порошка или железных опилок. Гидроксифенилирование дивинила происходит как в 1,2-, так и в 1,4-положения с преимущественным образованием продукта 1,4-присоединения. Выделены 4-гидрокси-1-фенилбут-2-ен (28%) и 2-гидрокси-1-фенилбут-3-ен (7%), строение которых было подтверждено химическими превращениями.

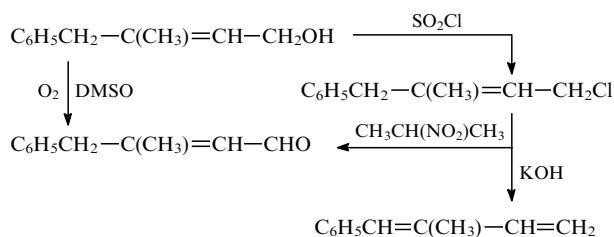


В аналогичных условиях тетрафторбораты арилдиазония взаимодействуют с дивинилом в присутствии ацетата или гидрокарбоната меди с образованием гидроксиарилбутенов.

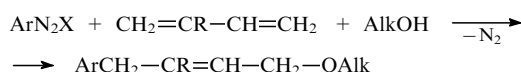
При анионарировании изопрена арильный радикал присоединяется к молекуле изопрена в положение 1, а гидроксильная группа — в положения 2 и 4 диеновой цепи (выход соответствующих продуктов составляет 30–42%).<sup>13</sup>



Обработкой хлористым тионом 4-гидрокси-2-метил-1-фенилбут-2-ена и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилбут-3-ена в обоих случаях был получен только 4-хлор-2-метил-1-фенилбут-2-ен (см.<sup>25</sup>).  $\beta$ -Метил- $\gamma$ -бензилакролеин, идентифицированный по температуре плавления семикарбазона, был получен при взаимодействии с кислородом в ДМСО 4-гидрокси-2-метил-1-фенилбут-2-ена, а также полученного из него 4-хлор-2-метил-1-фенилбут-2-ена с вторичным нитропропаном в щелочной среде.<sup>26</sup> Кроме того, при обработке 4-хлор-2-метил-1-фенилбут-2-ена гидроксидом калия в диоксане синтезирован 1-фенил-2-метил-1,3-бутадиен.<sup>25</sup>

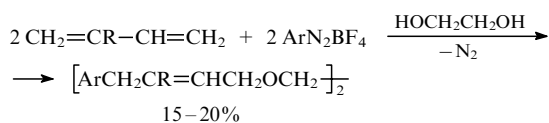


Реакция тетрафторборатов арилдиазония с дивинилом и изопреном как в ацетоновой, так и в водно-ацетоновой средах в присутствии фтористой меди или ацетата меди и добавок различных спиртов происходит с выделением азота и образованием 4-алкокси-1-арилбут-2-енов.<sup>27</sup>



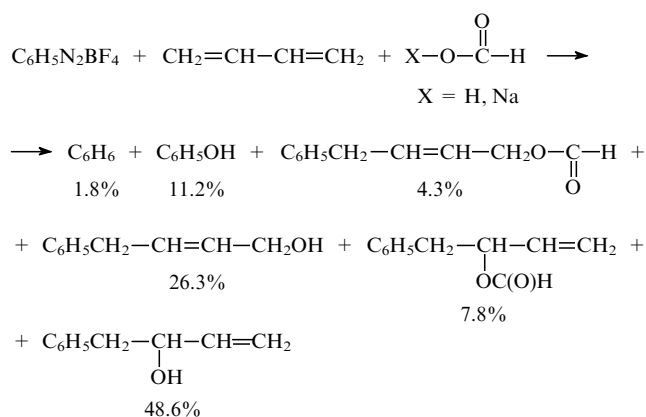
Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
X = BF<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>  
R = H, CH<sub>3</sub>

Аналогичные продукты были получены при взаимодействии сульфатов и нитратов арилдиазония с диенами в реакции анионарирования с добавками соответствующих спиртов. Были использованы метиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, изобутиловый, *tert*-бутиловый, бензиловый спирты и этиленгликоль. В присутствии этиленгликоля алкоксиарилирование происходит с участием обеих гидроксильных групп.



Лучшие выходы продуктов алкоксиарилрования достигаются при применении первичных спиртов (31–57%). В присутствии вторичных спиртов выходы продуктов снижаются (14–23%), а третичные практически не вступают в реакцию, что, видимо, объясняется стерическими факторами.

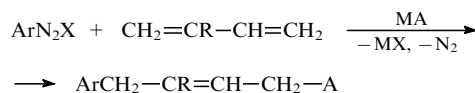
В работе [28] впервые показано, что реакции анионарилирования и арилирования могут проходить параллельно. Так, взаимодействие тетрафторборатов арилдиазония в водно-ацетоновой среде (1 : 2) с дивинилом в присутствии муравьиной кислоты или ее солей протекает с образованием смеси соединений по следующей схеме:



Для разделения и идентификации продуктов реакции применена газожидкостная хроматография.

Найдено, что тетрафторбораты арилдиазония активно взаимодействуют с дивинилом и изопреном в условиях окис-

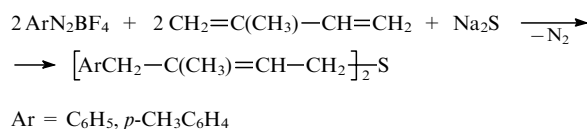
слительно-восстановительного катализа в присутствии добавок нитрита, хлорида, бромиды, фторида натрия и натриевых солей пропионовой, масляной и уксусной кислот с образованием продуктов анионирования (выход 32–47%).<sup>14</sup> Присоединение арильного радикала и анионного остатка происходит региоселективно в положения 1,4 диенового фрагмента.



X = BF<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>  
R = H, CH<sub>3</sub>  
A = NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, Ac

Таким образом были получены нитро-, фтор-, хлор-, бром- и карбоксиарилбутены.

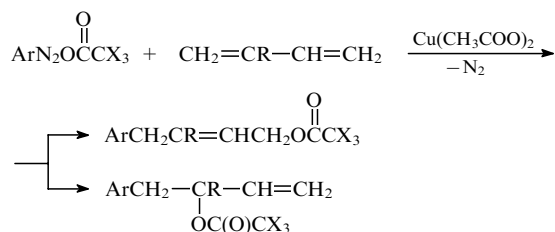
Авторами работы<sup>14</sup> впервые было найдено, что тетрафторбораты арилдiazония взаимодействуют с изопреном в присутствии избытка сульфида натрия в безводном ацетоне с образованием продуктов сульфидарилрования с выходом 25%.



Тетрафторбораты арилдиазония вводили в реакцию в виде сухих солей в среде ацетона, сульфаты и нитраты — в водно-ацетоновом растворе (рН 5–7). В качестве катализатора в случае тетрафторборатов использовали ацетат меди, а в случае сульфатов и нитратов — сульфаты меди и железа(II) или нитрат меди и железные и медные порошки соответственно.

С целью дальнейшего изучения влияния природы аниона солей диазония в работе <sup>12</sup> было исследовано взаимодействие дивинила, изопрена и хлоропрена с арилдиазонийацетатами в водно-ацетоновой среде в присутствии уксуснокислой меди. Установлено, что ацетаты арилдиазония в названных условиях реагируют с диенами с выделением азота и присоединением соответственно арильного остатка и ацетоксигруппы преимущественно в положения 1,4 диеновой цепи. Лишь в отдельных случаях в небольших количествах выделены продукты 1,2-ацетоксиарилрования. В качестве побочных продуктов образуются соответствующие ароматические углеводороды (15–10%) и эфиры  $\text{ArOCOCX}_3$  (5–7%).

Взаимодействием ацетата фенилдиазония с дивинилом синтезирован известный 1-ацетокси-4-фенил-2-бутен и изомерный ему 2-ацетокси-1-фенил-3-бутен в соотношении 6 : 1. В реакции ацетатов фенил- и *n*-толилдиазония с изопреном были получены 1,2- и 1,4-ацетоксифенилпроизводные. При взаимодействии замещенных в ядре ацетатов фенилдиазония с дивинилом и изопреном выделены только продукты 1,4-ацетоксиарилрования.



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
X = H, Cl, F  
R = H, CH<sub>3</sub>

Таблица 1. Условия реакций ароматических солей диазония с 1,3-диенами в присутствии нуклеофилов

| Реакции<br>анионарирования                       | Соль<br>диазония                                                               | Диен                                          | Анионоидный<br>реагент                                                                                | Катализатор                                                           | Соль диазо-<br>ния : диен : ка-<br>тализатор | Реакционная<br>среда                 | Выход, <sup>a</sup><br>% | Ссылки |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------|
| Гидроксиарилирование                             | AgN <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>                                              | Дивинил                                       | НОН                                                                                                   | CuSO <sub>4</sub> + FeSO <sub>4</sub>                                 | 1 : 1.25 : (0.2 + 0.4)                       | Ацетон – вода (2 : 1)                | 30–40 <sup>b</sup>       | 11     |
|                                                  | AgN <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>                                               | »                                             | НОН                                                                                                   | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Cu(Fe)                            | 1 : 1.25 : [0.125 +<br>+ 0.125 (0.125)]      | То же                                | 30–40 <sup>b</sup>       | 11     |
|                                                  | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | »                                             | НОН                                                                                                   | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.25 : 0.05                              | »                                    | 40 <sup>b</sup>          | 11     |
|                                                  | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | Изопрен                                       | НОН                                                                                                   | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.25 : 0.05                              | »                                    | 30–42 <sup>b</sup>       | 13     |
| Алкоксиарилирование                              | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | Дивинил, изопрен                              | CH <sub>3</sub> ОН, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН,<br>C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН             | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 2 : 0.1                                  | Ацетон – спирт (4 : 1)               | 30–57                    | 15     |
|                                                  | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | Изопрен                                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ОН                                                      | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 2 : 0.1                                  | То же                                | 30                       | 15     |
| Нитроарилирование                                | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | »                                             | НОCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ОН                                                                  | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 2 : 0.1                                  | »                                    | 15–20                    | 15     |
|                                                  | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | Дивинил, изопрен                              | NaNO <sub>2</sub>                                                                                     | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.5 : 0.1                                | Ацетон                               | 32–42                    | 14     |
|                                                  | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | »                                             | CH <sub>3</sub> COONa,<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COONa,<br>C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COONa | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.5 : 0.1                                | »                                    | 30–47                    | 14     |
|                                                  | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | »                                             | Na <sub>2</sub> S                                                                                     | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.5 : 0.1                                | »                                    | 25                       | 14     |
| Сульфидарилирование                              | AgN <sub>2</sub> OC(O)CH <sub>3</sub>                                          | Дивинил, изопрен,<br>хлоропрен                | –                                                                                                     | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.5 : 0.1                                | Ацетон – вода (1 : 1)                | 25–42 <sup>b</sup>       | 12     |
| Трифторацетоксиарилирование                      | AgN <sub>2</sub> OC(O)CF <sub>3</sub>                                          | Изопрен                                       | –                                                                                                     | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.5 : 0.1                                | То же                                | 25–32                    | 12     |
| Трихлорацетоксиарилирование                      | AgN <sub>2</sub> OC(O)CCl <sub>3</sub>                                         | »                                             | –                                                                                                     | Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                                  | 1 : 1.5 : 0.1                                | »                                    | 8                        | 12     |
| Изоотиоцианатоарилирование                       | AgN <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>                                               | Дивинил, изопрен                              | NaSCN                                                                                                 | Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                     | 1 : 1.5 : 0.05                               | »                                    | 47–63 <sup>c</sup>       | 30, 31 |
| Тиоцианатосульфарилирование                      | AgN <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>                                              | Дивинил, изопрен,<br>2,3-диметилбута-<br>диен | NaSCN                                                                                                 | Cu(SCN) <sub>2</sub>                                                  | 0.5 : 1 : 0.1                                | Ацетон – уксусная<br>кислота (1 : 1) | 60–72                    | 32     |
| О,О-Диэтилдитиофосфато-<br>сульфониларилирование | AgN <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>                                              | Дивинил, изопрен                              | NaSP(S)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                                                 | Cu[SP(S)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | 0.5 : 1 : 0.1                                | То же                                | 40–42                    | 32     |
| О-Этилдитиокарбонато-<br>сульфоарилирование      | AgN <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>                                              | Изопрен                                       | NaSC(S)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                 | Cu[SC(S)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>                 | 0.5 : 1 : 0.1                                | »                                    | 53                       | 32     |
| Иодарилирование                                  | AgN <sub>2</sub> Cl, AgN <sub>2</sub> Bf,<br>AgN <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub> | »                                             | NaI                                                                                                   | –                                                                     | 1 : 2                                        | Вода – спирт (1 : 4)                 | 29–44                    | 33     |

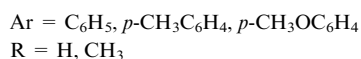
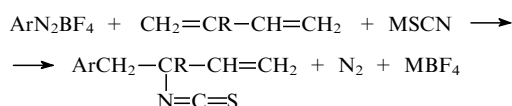
<sup>a</sup> Приведен выход продуктов 1,4-присоединения.

<sup>b</sup> Общий выход продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.

<sup>c</sup> Приведен выход продуктов 1,2-присоединения.

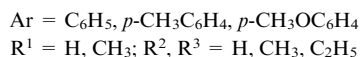
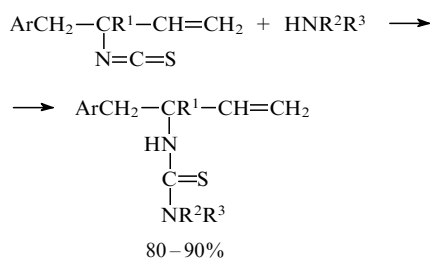
В реакциях анионарилирования 1,3-диенов были испытаны также трихлор- и трифторацетаты арилдиазония, что привело к соответствующим ацетоксиарилбутенам. Выходы 1,4-ацетоксиарилбутенов составляют 25–40%.

Работы<sup>29–31</sup> посвящены изучению взаимодействия солей диазония с диенами как в каталитических, так и в некаталитических условиях с участием роданидов. В этих работах установлено, что тетрафторбораты арилдиазония энергично взаимодействуют с дивинилом и изопреном в присутствии каталитических количеств солей меди и роданидов щелочных металлов. При этом происходит сопряженное присоединение арильного радикала в положение 1, а изотиоцианатной группы — преимущественно в положение 2 диеновой цепи. Реакцию проводили в ацетоновой или водно-ацетоновой среде при температуре от –30 до –15°C.



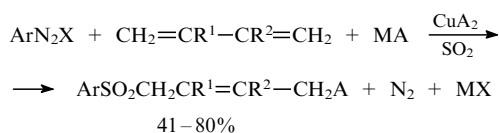
Установлено, что эффективным катализатором реакции изотиоцианатоариллирования диенов наряду с ацетатом и гидрокарбонатом меди является тетрафторборат меди(II). Выходы 2-изотиоцианато-1-арилбут-3-енов в случае применения указанных катализаторов практически одинаковы и составляют 45–63%. Показано, что реакция может протекать и в отсутствие солей меди(II), однако выходы 2-изотиоцианато-1-арилбут-3-енов при этом на 17–24% ниже. В качестве побочных в небольших количествах (~10%) выделены продукты восстановления солей диазония и замещенных изотиоцианатобензолов.

1-Арил-2-изотиоцианатобут-3-ены оказались довольно удобными исходными реагентами для синтеза неизвестных ранее моно-, 1,3-ди- и 1,1,3-тризамещенных тиомочевин — N-(1-арилбут-3-ен-2-ил)тиомочевин — при взаимодействии с аммиаком и алифатическими аминами.<sup>31</sup>

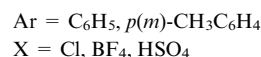
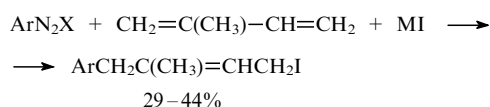


Противобактериальные и противогрибковые свойства 2-изотиоцианато-1-арилбут-3-енов представлены в работе<sup>30</sup>.

В работе<sup>32</sup> продемонстрировано взаимодействие ароматических солей диазония с бутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном и изопреном в уксусно-ацетоновом растворе, насыщенном диоксидом серы, в присутствии хлорида, бромида, роданида, О,О-диэтилдитиофосфата и ксантогената натрия таким образом, что арилсульфонильный радикал присоединяется в положение 1 диеновой цепи, а анион — в положение 4 с образованием 4-анион-1-арилсульфонилбут-2-енов.



Отсутствие до недавнего времени данных по иодариллированию непредельных соединений, на наш взгляд, объясняется тем, что при проведении этой реакции в качестве катализатора, по аналогии с реакцией Меервейна, использовались соли меди и иодиды арилдиазония. Известно, что последние являются весьма нестабильными соединениями, и, кроме того, в условиях опыта иодид-анион легко окисляется до молекулярного иода.

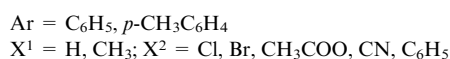
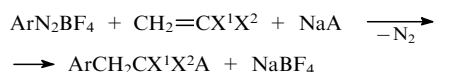


Авторами работы<sup>33</sup> впервые осуществлено иодариллирование изопрена. В качестве растворителя применялись этиловый спирт, ацетон, ДМСО, ДМФА и вода. Лучшие выходы иодпроизводных получаются при использовании ДМФА и тетрафторборатов арилдиазония.

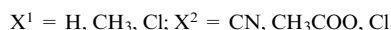
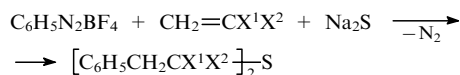
Условия реакций ароматических солей диазония с 1,3-диенами в присутствии нуклеофилов представлены в табл. 1.

#### IV. Анионарилирование мононепредельных соединений

Возможность анионарилирования мононепредельных соединений впервые была описана в работе<sup>34</sup>. Показано, что тетрафторбораты арилдиазония взаимодействуют с акрилонитрилом, метилметакрилатом, хлористым винилом и хлористым винилиденом в присутствии нитрита, хлорида, бромида натрия и каталитических количеств солей меди таким образом, что по месту разрыва кратной связи происходит сопряженное присоединение арильного радикала и аниона, и образуются хлор(бром)арилэтаны с выходом 25–75%.



В реакции тетрафторбората фенилдиазония со стиролом в присутствии нитрита натрия образуются 1-нитро-1,2-дифенилэтан и *транс*-стильбен,<sup>34</sup> а с акрилонитрилом, метилметакрилатом и хлористым винилиденом в присутствии избытка сульфида натрия в каталитических условиях — соответствующие сульфиды с выходом 25%.<sup>34</sup>



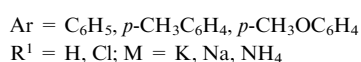
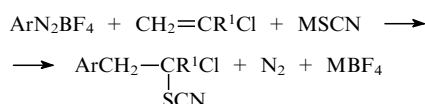
В работе<sup>35</sup> установлено, что сульфаты *n*-нитрофенилдиазония энергично взаимодействуют с акрилонитрилом при 5–10°C в водно-ацетоновой среде в присутствии роданида меди и роданистого калия с образованием α-тиоцианато-β-(*n*-нитрофенил)пропионитрила с выходом 50%.

Позже было установлено,<sup>21</sup> что независимо от аниона диазосоли сульфаты, нитраты и тетрафторбораты арилдиазония при взаимодействии с акрилонитрилом, метилметакрилатом, винилацетатом, стиролом и хлористым винилиденом в присутствии хлорида, бромида, роданида, нитрита натрия и катализатора (ацетата меди) образуют одни и те же анионарилэтаны.



*транс*-стильбенам. Соотношение продуктов реакции зависит от природы растворителя: в ацетоне образуются оба соединения, а в водно-ацетоновой среде — преимущественно *транс*-стильбены.

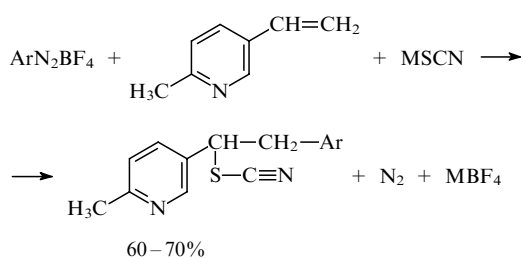
Установлено,<sup>22, 42</sup> что тетрафторбораты арилдiazония в присутствии тиоцианатов меди или железа активно взаимодействуют с хлористым винилом и хлористым винилиденом в ацетоновой или водно-ацетоновой (1 : 4) средах в присутствии роданида калия (натрия или аммония) при температуре от  $-15$  до  $-5^\circ\text{C}$  с выделением азота, давая продукты присоединения арильной и тиоцианатной групп по месту разрыва кратной связи монопредельного соединения — 1-тиоцианато-1-хлор- и 1-тиоцианато-1,1-дихлор-2-арилэтаны (выход 73–82%).



Наиболее оптимальным соотношением реагентов диазосоль:непредельное соединение:роданид является 1 : 2 : 1.5. Побочно наблюдается образование изотиоцианатобензолов (10–15%). Избыток олефина в реакционной системе способствует протеканию основной реакции, а также необходим для компенсации количества олефина, которое уносится выделяющимся азотом.<sup>22</sup>

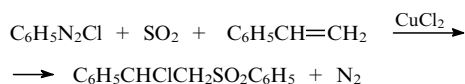
Тетрафторбораты арилдiazония взаимодействуют при  $-15 \div -5^\circ\text{C}$  с хлористым и бромистым аллилом в присутствии роданидов щелочных металлов с образованием 2-тиоцианато-1-арил-3-хлор(бром)пропанов.<sup>43</sup> Реакция протекает только при участии солей меди или железа. Выходы продуктов тиоцианатоарилрования составляют 35–40%.

2-Метил-5-винилпиридин реагирует с тетрафторборатами арилдiazония в водно-ацетоновой (1 : 4) среде в присутствии роданидов<sup>44</sup> с образованием 5-(1-тиоцианато-2-арилэтан)-2-метилпиридинов по следующей схеме:

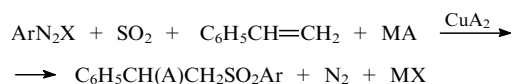


Реакция протекает при температуре  $-65 \div -50^\circ\text{C}$  как в присутствии, так и в отсутствие катализатора — солей меди или железа. В качестве побочных продуктов образуются изотиоцианатобензолы в количестве  $\sim 7\text{--}10\%$ .

В работе<sup>45</sup> показано, что насыщенный диоксидом серы раствор хлорида фенилдiazония с хлоридом меди при комнатной температуре вступает в реакцию со стиролом. При этом атом хлора и фенилсульфонильная группа присоединяются по месту разрыва двойной углерод-углеродной связи, образуя 1-хлор-1-фенил-2-фенилсульфонилэтан с выходом 42%. Видимо при насыщении хлорида фенилдiazония диоксидом серы происходит образование хлорида фенилсульфонилдiazония, который в дальнейшем, после отщепления азота, реагирует со стиролом.

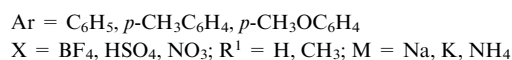
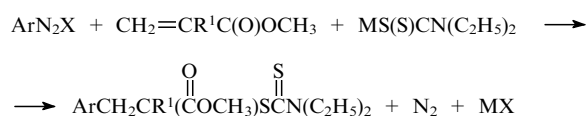


Стирол в насыщенной диоксидом серы смеси уксусной кислоты и ацетона реагирует с ароматическими солями диазония в присутствии анионов хлора, брома, О,О-диэтилдитиофосфатов, ксантогенатов и каталитических количеств ионов меди, давая соответственно 1-хлор-, 1-бром-, 1-О,О-диэтилдитиофосфато- и 1-О-этилдитиокарбамато-1-фенил-2-арилсульфонилэтаны с выходами 28–83%.<sup>46</sup>



В работе<sup>41</sup> предположено, что важным фактором, содействующим протеканию реакции аниоарилрования в отсутствие катализатора является увеличение нуклеофильности аниона в добавляемом аниоидном реагенте. С целью подтверждения этого предположения в работах<sup>47, 48</sup> исследовано взаимодействие солей диазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот в присутствии N,N-диэтилдитиокарбамат-аниона, который более нуклеофилен, чем роданид.

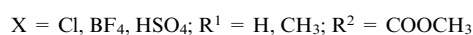
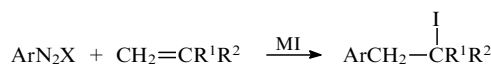
Тетрафторбораты, сульфаты и нитраты арилдiazония энергично взаимодействуют с эфирами акриловой и метакриловой кислот с выделением азота и образованием 1-N,N-диэтилдитиокарбамато-1-метоксикарбонил-2-арилэтанов. Реакция протекает при температуре  $-50 \div -20^\circ\text{C}$  в ацетоновой или водно-ацетоновой среде при молярном соотношении соли диазония и солей N,N-диэтилдитиокарбаминаминовой кислоты равном 1 : 1.5. На N,N-диэтилдитиокарбаматоарилрование акрилатов практически не влияет наличие катализатора — солей меди(II) или железа(II). Выходы соединений составляют 51–62%. Выходы целевых продуктов не зависят от порядка введения реагентов в реакционную среду. В случае применения сульфатов и нитратов арилдiazония выходы продуктов N,N-диэтилдитиокарбаматоарилэтанов ниже на 25–30%, чем в случае применения тетрафторборатов. Это можно объяснить тем, что водные растворы солей диазония имеют pH 3–4, а в этих условиях происходит образование N,N-диэтилдитиокарбаминаминовой кислоты, которая неустойчива и тут же разлагается.



Значительная разница в нуклеофильности тиоцианатной и N,N-диэтилдитиокарбаматной групп, а также наличие во втором случае неподеленных электронов у второго атома серы ( $\alpha$ -атома), соединенного с нуклеофильным центром, по-видимому, может объяснить то, что процесс дитиокарбаматоарилрования протекает и в отсутствие катализатора.

Показано,<sup>47, 48</sup> что соли диазония взаимодействуют с солями N,N-диэтилдитиокарбаминаминовой кислоты в ацетоновой или водно-ацетоновой среде при  $-50 \div -10^\circ\text{C}$ , образуя N,N-диэтилдитиокарбаматобензолы с выходом 60–70%.

В работе<sup>49</sup> впервые описано иодарилрование метилового эфира акриловой и метакриловой кислот.



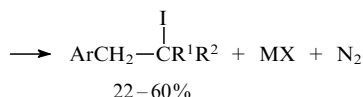
В качестве растворителя использованы спирт, ацетон, диметилсульфоксид, диметилформамид и вода.

Таблица 2. Условия реакций ароматических солей диазония с алкенами в присутствии нуклеофилов

| Реакции<br>анноарилирования                | Соль<br>диазония                                              | Алкен                                         | Анионоидный<br>реагент                                                    | Катализатор                                                                                            | Соль диазо-<br>ния : диен : ка-<br>тализатор | Реакционная<br>среда                 | Выход,<br>% | Ссылки |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|-------------|--------|
| Нитроарилирование                          | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | Акрилонитрил,<br>стирол, метил-<br>метакрилат | $\text{NaNO}_2$                                                           | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$                                                                   | 1 : 1 : 0.1                                  | Ацетон – вода (4 : 1)                | 20 – 30     | 21     |
| Сульфидарилирование                        | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | То же                                         | $\text{Na}_2\text{S}$                                                     | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$                                                                   | 1 : 1 : 0.1                                  | То же                                | 20 – 32     | 21     |
| Тиоанатогарилирование                      | $\text{AgN}_2\text{HSO}_4$                                    | Акрилонитрил,<br>стирол                       | $\text{NaSCN}$                                                            | $\text{Cu}(\text{SCN})_2$                                                                              | 1 : 1 : 0.25                                 | Ацетон – вода (2 : 1)                | 41 – 72     | 36     |
|                                            | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | Эфиры акриловой<br>и метакриловой<br>кислот   | $\text{NaSCN}$                                                            | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,<br>$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,<br>$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ | 1 : 1.12 : 0.05                              | То же                                | 41 – 72     | 20     |
|                                            | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | Хлористый винил,<br>хлористый винилиден       | $\text{NaSCN}$                                                            | $\text{Cu}(\text{SCN})_2$                                                                              | 1 : 2 : 0.05                                 | Ацетон или<br>ацетон – вода (4 : 1)  | 79 – 82     | 22     |
|                                            | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | Хлористый аллил,<br>бромистый аллил           | $\text{NaSCN}$                                                            | $\text{Cu}(\text{SCN})_2$                                                                              | 1 : 1.25 : 0.1                               | Ацетон – вода (3 : 1)                | 34 – 54     | 43     |
| О-Этилдитиокарбамато-<br>арилирование      | $\text{AgN}_2\text{HSO}_4$                                    | Акрилонитрил                                  | $\text{KS}(\text{S})\text{COC}_2\text{H}_5$                               | $\text{Cu}[\text{S}(\text{S})\text{COC}_2\text{H}_5]_2$                                                | 1 : 1 : 0.25                                 | То же                                | 40 – 51     | 37     |
| Диэтилдитиофосфато-<br>арилирование        | $\text{AgN}_2\text{HSO}_4$                                    | »                                             | $\text{KS}(\text{S})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$                    | $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{Cu}$                              | 1 : 1 : 0.25                                 | »                                    | 72          | 38     |
| Хлорарилирование                           | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | Хлористый аллил                               | $\text{NaCl}$                                                             | $\text{CuCl}_2$                                                                                        | 1 : 1.25 : 0.1                               | »                                    | 51 – 60     | 43     |
| Хлорсульфоарилирование                     | $\text{AgN}_2\text{Cl}$                                       | Стирол                                        | –                                                                         | $\text{CuCl}_2$                                                                                        | 1 : 3 : 0.3                                  | Уксусная кислота                     | 42          | 45     |
| Тиоанатосульфогарилирование                | $\text{AgN}_2\text{HSO}_4$                                    | »                                             | $\text{SO}_2$ , $\text{NH}_4\text{SCN}$                                   | $\text{Cu}(\text{SCN})_2$                                                                              | 1 : 3 : 0.3                                  | Ацетон – уксусная<br>кислота (4 : 3) | 40 – 69     | 36     |
| Бромсульфоарилирование                     | $\text{AgN}_2\text{HSO}_4$                                    | »                                             | $\text{SO}_2$ , $\text{KBr}$                                              | $\text{CuBr}_2$                                                                                        | 1 : 3 : 0.3                                  | То же                                | 59 – 83     | 46     |
| О,О'-Диэтилдитиофосфато-<br>арилирование   | $\text{AgN}_2\text{HSO}_4$                                    | »                                             | $\text{SO}_2$ ,<br>$\text{KS}(\text{S})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | $\text{Cu}[\text{S}(\text{S})\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$                                     | 1 : 3 : 0.3                                  | »                                    | 44 – 58     | 46     |
| О-Этилдитиокарбамато-<br>арилирование      | $\text{AgN}_2\text{HSO}_4$                                    | »                                             | $\text{SO}_2$ ,<br>$\text{KS}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$             | $\text{Cu}[\text{S}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5]_2$                                                 | 1 : 3 : 0.3                                  | »                                    | 45 – 81     | 46     |
| N,N'-Диэтилдитиокарбамато-<br>арилирование | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | Эфиры акриловой и<br>метакриловой кислот      | $\text{NaS}(\text{S})\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                   | –                                                                                                      | 1 : 1.5                                      | Ацетон – вода (2 : 1)                | 51 – 62     | 18     |
| Иодарилирование                            | $\text{AgN}_2\text{BF}_4$                                     | То же                                         | $\text{NaI}$                                                              | –                                                                                                      | 5 : 3                                        | Ацетон или ДМСО                      | 22 – 60     | 50     |
| О,О'-Диэтилдитиофосфато-<br>арилирование   | $(\text{BF}_4\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - )_2\text{X}$ | »                                             | $\text{KS}(\text{S})\text{P}(\text{O})_2\text{R}^1$                       | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,<br>$\text{Cu}$                                                  | 2.5 : 5 : 0.75                               | Ацетон                               | 14, 15, 5   | 52     |



Более полно изучено иодарилрование эфиров акриловой и метакриловой кислот и акрилонитрила.<sup>50</sup> Установлено, что эти соединения взаимодействуют с ароматическими солями диазония и иодид-ионами с присоединением арила и иодида по двойной связи, причем арил присоединяется к крайней метиленовой группе.

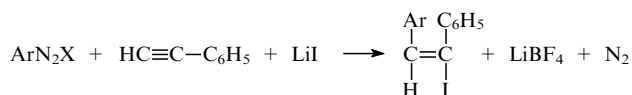


Оптимальным соотношением реагентов диазосоль : мономер : иодид является 5 : 3 : 5. Реакция протекает в водной среде и в различных органических растворителях (спирт, бензол, диоксан, диметилсульфоксид, диметилформамид). На выходы иодарилэтанов оказывают влияние строение субстрата, а также природа и положение заместителя в ароматическом ядре соли диазония. Иодарилрование акрилонитрила идет более интенсивно, чем иодарилрование эфиров акриловой кислоты. Выходы иодарилпроизводных повышаются при переходе от метиловых эфиров акриловых кислот к бутиловым и при введении алкильных заместителей в  $\alpha$ -положение, что, возможно, объясняется устойчивостью интермедиата  $\text{Ar}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{R}^1)\text{C}(\text{O})\text{OAlk}$ . Соли арилдиазония, содержащие донорные заместители в пара-положении, дают более высокие выходы целевых продуктов по сравнению с орто- и мета-изомерами.

Во всех случаях наряду с продуктами иодарилрования образуются продукты иодирования ароматического ядра. По-видимому, обе реакции начинаются с восстановления диазокатиона иодид-анионом до арильного радикала, который образует иодарен или жирноароматический радикал. Радикальный механизм реакции подтверждается образованием иодарилпроизводных в присутствии других анионов.

При обработке спиртовой щелочью 1-иод-1-метоксикарбонил(циано)-2-арилалканов происходит дегидроиодирование и гидролиз сложноэфирной группировки; при этом образуются с высокими выходами (48–90%) производные коричной кислоты, содержащие заместители в  $\alpha$ -положении и в ароматическом ядре.<sup>50</sup>

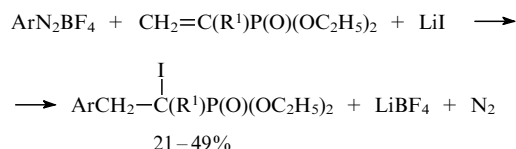
С целью расширения границ реакции иодарилрования в работе<sup>51</sup> изучено взаимодействие тетрафторборатов арилдиазония с фенилацетиленом и иодидом лития в водно-диметилсульфоксидной среде при pH 5–7 и температуре 20–37°C.



Выходы *цис*-(*E*)- $\alpha$ -иодстильбенев составляют 36–48%.

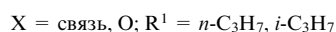
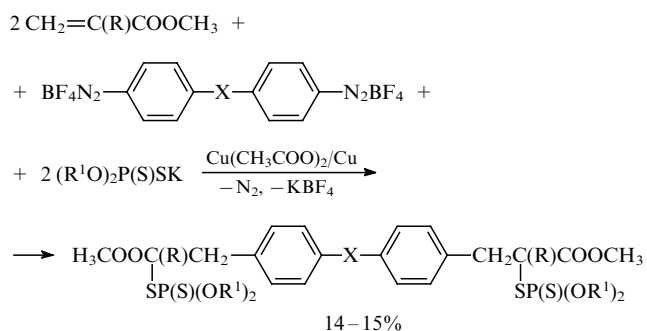
В работе<sup>51</sup> изучено также влияние гетероатомных заместителей на возможность вступления двойной связи в реакцию иодарилрования на примере винильных производных фосфора, содержащих фрагмент  $>\text{P}(\text{O})-\text{CR}=\text{CH}_2$ . В качестве объекта исследования выбраны этиловые эфиры винилфосфоновой и 2-пропенилфосфоновой кислот.

Установлено, что тетрафторбораты арилдиазония реагируют с указанными фосфорсодержащими олефинами в присутствии фторида лития так же, как и с эфирами акриловой кислоты и акрилонитрилом.



Прямое иодарилрование непредельных соединений пока не осуществлено, поскольку не получены иодиды арилдиазония и, кроме того,  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  в условиях реакции плохо растворим.

Работа<sup>52</sup> посвящена изучению реакции анионарилирования с помощью диазониевых солей, полученных на основе бензидина и 4,4'-диаминодифенилоксида. Показано, что тетрафторбораты диазониевых солей бензидина и 4,4'-диаминодифенилоксида вступают во взаимодействие с эфирами акриловой и метакриловой кислот и О,О-диалкилдитиофосфатами калия в присутствии ацетата меди и медного порошка с образованием 4,4'-бис-[2-(О,О-диалкилдитиофосфато)-2-метоксикарбонилэтил(пропил)]дифенилов и 4,4'-бис-[2-(О,О-диалкилдитиофосфато)-2-метоксикарбонилэтил(пропил)]дифенилоксида.



Большинство продуктов анионарилирования олефинов, например, 1-тиоцианато-1-хлор-, 1-тиоцианато-1,1-дихлор-, 1-тиоцианато-1-алкоксикарбонил-2-арилэтаны, имеют противогрибковые и противобактериальные свойства.<sup>39, 42</sup>

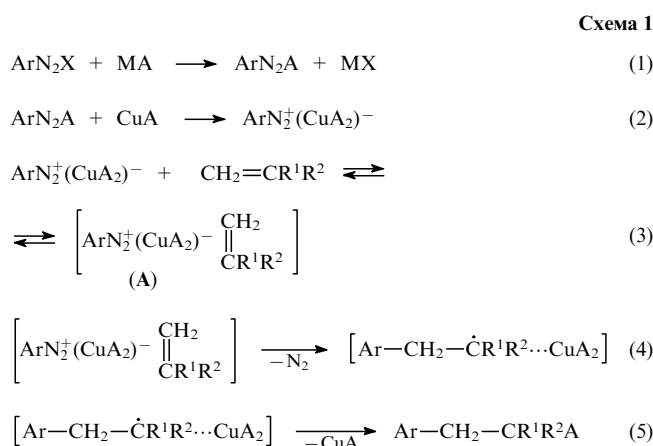
Условия реакций ароматических солей диазония с алкенами в присутствии нуклеофилов представлены в табл. 2.

## V. Механизм реакции анионарилирования

Во многих случаях необходимым условием протекания реакции анионарилирования является наличие в реакционной среде катализатора — солей меди или железа. И лишь иногда реакция может протекать в отсутствие катализатора. Последнее определяется строением непредельного соединения и степенью нуклеофильности вводимого аниона.

Имеющиеся к настоящему времени данные по изучению различных аспектов реакции солей диазония с непредельными соединениями позволяют утверждать, что в присутствии катализатора она протекает по анион-радикальному механизму, а без него — по радикальному.

Рассмотрим механизм реакции анионарилирования в условиях катализа соединениями меди и железа, представленный на схеме 1. Основные стадии этой реакции подробно изложены в работе<sup>8</sup>. На стадии (1) тетрафторбораты арилдиазония взаимодействуют с анионоидными реагентами с образованием анионарилдиазония. В условиях реакции  $\text{Cu}(\text{II})$  легко восстанавливается до  $\text{Cu}(\text{I})$ .<sup>3, 4, 22</sup> Далее, образовавшаяся на стадии (2) соль  $\text{Cu}(\text{I})$  дает с анионарилдиазонием двойную соль, в которой диазогруппа координируется с комплексным анионом  $(\text{CuA}_2)^-$ . В отдельных случаях такие соли выделены в индивидуальном виде,<sup>53</sup> или же их существование доказано методом электропроводности.<sup>4, 55</sup> Двойная

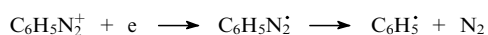


соль далее образует с неопределенными соединениями тройной реакционной комплекс **A** (стадия (3)), в котором диазогруппа и олефин соединены с ионом меди.<sup>3, 34, 54</sup>

Образование комплексов переходных металлов, в том числе меди и железа, с солями арилдиазония показано в работах<sup>34, 53–55</sup>. Такие комплексы являются относительно устойчивыми в водно-органических, органических и водных растворах на холоду и при комнатной температуре, но начинают разлагаться после прибавления к ним неопределенного соединения.

Давно известно, что соли Cu(I) образуют  $\pi$ -комплексы с диеновыми и мононеопределенными соединениями в органических и водных средах<sup>54, 56</sup> (последнее обстоятельство лежит в основе промышленного хемосорбционного разделения углеводородов<sup>57</sup>). Признаком начала реакции является выделение азота, которое происходит только после прибавления неопределенного соединения.

За счет переноса электронов от Cu(I) к диазоний-катиону в комплексе **A** (см. схему 1) происходит выделение азота диазогруппы и образуется радикал  $\text{Ar}^\bullet$  и Cu(II). В работе<sup>58</sup> показано, что при поляризующем действии иона меди катион арилдиазония восстанавливается в радикал  $\text{Ar}^\bullet$  по одно-электронному механизму.



Далее без выхода в объем среды радикал  $\text{Ar}^\bullet$  образует с неопределенным соединением жирноароматический радикал (стадия (4)), который затем при взаимодействии с  $\text{CuA}_2$  в результате переноса анион-радикала дает продукты анион-ариллирования (стадия (5)). Образование таких радикалов зафиксировано методом ЭПР с помощью спиновых ловушек.<sup>59</sup>

В случае применения солей железа(II) реакция, на наш взгляд, протекает по той же схеме.



Помимо солей меди и железа в роли катализаторов могут выступать также соли других металлов переменной валентности с близкими окислительно-восстановительными потенциалами.

Теперь перейдем к рассмотрению анионариллирования олефинов в отсутствие катализатора (схема 2). В этом случае на первой стадии соли диазония взаимодействуют с анионоидными реагентами с образованием анионарилдиазония, который дальше легко распадается по реакции (6).<sup>60, 61</sup> Образовавшийся арильный радикал вступает во взаимодействие с олефином, давая жирноароматический радикал **B** (стадия (7)).<sup>58, 62</sup> В дальнейшем направление реакции определяется стабильностью этого радикала. Если радикал **B** достаточно стабилен, то происходит процесс анионариллирования неопределенных соединений (8), если же радикал **B** не-стабилен, то протекает реакция (10), приводящая, в основном, к полимерным смолообразным веществам.

Известно, что наличие анионоидных реагентов в системах, содержащих соль диазония, приводит к ее распаду по радикальному механизму. Образовавшиеся арильные радикалы были зафиксированы методом ЭПР.<sup>63</sup>

\* \* \*

В заключение отметим, что для органического синтеза представляет несомненный интерес расширение круга использованных в реакции анионариллирования неопределенных соединений и ароматических диазосоедин с целью получения труднодоступных жирноароматических синтонов, содержащих несколько реакционных центров. Важным аспектом остается совершенствование методик реакций анионариллирования, что позволит свести к минимуму конкурирующие реакции.

## Литература

1. H.Meerwein, E.Büchner, K.Emster. *J. Prakt. Chem.*, **152**, 237 (1939)
2. E.Müller. *Angew. Chem.*, **61**, 179 (1949)
3. S.C.Dickerman, D.J.DeSouza, N.Jacobson. *J. Org. Chem.*, **34**, 710 (1969)
4. M.Allard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, 1921 (1972)
5. A.Krutosikova. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 1892 (1974)
6. А.В.Домбровский. *Успехи химии*, **26**, 695 (1957)
7. А.В.Домбровский. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений*. ГНТИХЛ, Москва, 1962. С.285
8. А.В.Домбровский. *Успехи химии*, **53**, 1625 (1984)
9. Х.С.Рондестведт. В кн. *Органические реакции*. Сб. 2. Мир, Москва, 1965. С.199
10. Н.И.Ганущак, Н.Ф.Стаднийчук, Б.Д.Гришук, А.В.Домбровский. В кн. *II Укр. респ. конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Днепропетровский университет, 1971. С.85
11. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук, А.В.Домбровский. *Журн. орг. химии*, **9**, 1004 (1973)
12. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук, В.А.Баранов, А.В.Домбровский. *Журн. орг. химии*, **9**, 2142 (1973)
13. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18**, 357 (1973)
14. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук, В.А.Баранов, А.В.Домбровский. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **18**, 1381 (1975)
15. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук, А.В.Домбровский. *Укр. хим. журн.*, **41**, 499 (1975)
16. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Н.И.Ганущак. В кн. *16 Укр. конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Тернополь, Педагогический институт, 1992. С.244
17. Е.Е.Билая, Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, Б.Д.Гришук, Ю.А.Позддерский, А.Л.Бельферман. *Журн. общ. химии*, **56**, 1916 (1986)
18. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Л.П.Свидерская, А.А.Дячук, В.П.Тихонов, Н.И.Ганущак. *Журн. общ. химии*, **60**, 432 (1990)
19. J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4815 (1956)

20. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Н.И.Ганущак. *Журн. общ. химии*, **59**, 1868 (1989)
21. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук, В.А.Баранов, Т.А.Шило, В.Г.Немеш. *Укр. хим. журн.*, **43**, 130 (1977)
22. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Е.Я.Кудрик, Н.И.Ганущак. *Журн. общ. химии*, **61**, 2583 (1991)
23. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой. *Тиоцианато-, бром- и хлорариллирование акриламида*. Киев, 1993; Деп. в ГНТБ Украины №1057-Ук 93
24. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук, В.С.Буряк, В.И.Могильников, Н.Ф.Стаднийчук, А.В.Домбровский. В кн. *12 Укр. респ. конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Ужгородский университет, 1974. С.63
25. А.В.Домбровский, Н.И.Ганущак. *Укр. хим. журн.*, **24**, 217 (1958)
26. М.М.Юхоменко, А.В.Домбровский. *Укр. хим. журн.*, **33**, 76 (1967)
27. Н.И.Ганущак, Б.Д.Гришук, А.В.Домбровский. *Укр. хим. журн.*, **41**, 499 (1975)
28. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Н.И.Ганущак, Е.Я.Кудрик, В.Б.Гришук, О.Г.Тихончук, О.В.Михальчук. В кн. *16 Укр. конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Тернопольский педагогический институт, 1992. С.242
29. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Н.И.Ганущак. *Журн. общ. химии*, **58**, 616 (1988)
30. Б.Д.Гришук, Н.Г.Проданчук, П.М.Горбовой. *Хим.-фармацевт. журн.*, **11**, 25 (1990)
31. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, М.В.Вовк, А.А.Дячук, И.А.Мартьяк, Н.И.Ганущак. *Укр. хим. журн.*, **57**, 89 (1991)
32. В.М.Найдан, Г.Д.Найдан, С.Г.Дроздова, В.М.Мусиенко. *Журн. общ. химии*, **55**, 391 (1985)
33. Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, О.П.Полищук. *Журн. орг. химии*, **20**, 654 (1984)
34. Б.Д.Гришук. Автореф. дис. канд. хим. наук, Черновицкий университет, 1974
35. В.М.Найдан, Г.Д.Найдан. *Журн. орг. химии*, **10**, 664 (1974)
36. В.М.Найдан, Г.Д.Найдан, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **49**, 1829 (1979)
37. В.М.Найдан, Г.Д.Найдан, Г.В.Литвин. *Журн. орг. химии*, **14**, 2010 (1978)
38. В.М.Найдан, Г.Д.Найдан. *Журн. общ. химии*, **48**, 2787 (1978)
39. Б.Д.Гришук, Н.Г.Проданчук, П.М.Горбовой, В.Н.Нивалов, В.Г.Синченко. *Хим.-фармацевт. журн.*, **2**, 139 (1990)
40. Е.Е.Билая, Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, Б.Д.Гришук, Ю.А.Поздерский, А.Л.Бельферман. *Журн. общ. химии*, **56**, 1916 (1986)
41. Н.Д.Обушак, Н.И.Ганущак, Е.Е.Билая, Б.Д.Гришук. В кн. *15 Укр. респ. конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Ужгород, 1986. С.270
42. Б.Д.Гришук, Н.Г.Проданчук, В.Г.Синченко, П.М.Горбовой, Е.Я.Кудрик. *Хим.-фармацевт. журн.*, **12**, 47 (1991)
43. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Н.И.Ганущак, Д.М.Бруш, Е.Я.Кудрик. *Журн. общ. химии*, **63**, 1655 (1993)
44. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Е.Я.Кудрик, В.Б.Гришук, М.В.Волк, Л.П.Свидерская. В кн. *16 Укр. конф. по органической химии. (Тез. докл.)*. Тернопольский педагогический ин-т, 1992. С.243
45. В.М.Найдан, Г.Д.Найдан, Г.В.Литвин. *Журн. орг. химии*, **14**, 2622 (1978)
46. В.М.Найдан, Г.Д.Найдан. *Журн. общ. химии*, **50**, 2611 (1980)
47. Б.Д.Гришук, П.М.Горбовой, Л.П.Свидерская, А.А.Дячук, В.П.Тихонов, Н.И.Ганущак. *Журн. общ. химии*, **60**, 432 (1990)
48. П.М.Горбовой, Б.Д.Гришук, Ю.П.Филинов. *Нефтепереработка и нефтехимия*, **40**, 63 (1991)
49. Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, О.П.Полищук. *Журн. орг. химии*, **20**, 654 (1984)
50. Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, О.П.Полищук. *Журн. орг. химии*, **53**, 970 (1987)
51. О.П.Полищук. Автореф. дис. канд. хим. наук, Политехнический институт, Львов, 1987
52. Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, Н.С.Федорович. *Укр. хим. журн.*, **53**, 970 (1987)
53. Н.Д.Обушак, Н.И.Ганущак, М.Б.Ляхович. *Журн. орг. химии*, **27**, 1757 (1991)
54. Н.И.Ганущак, В.Д.Голик, И.В.Мигайчук. *Журн. орг. химии*, **8**, 2356 (1972)
55. O.Sulton. *Chem. Rev.*, **3**, 443 (1975)
56. А.Уэллс. В кн. *Структурная неорганическая химия. Т.3*. Мир, Москва, 1988. С.239
57. С.Ю.Павлов. В кн. *Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука*. Химия, Ленинград, 1987. С.115
58. Е.П.Ковальчук, Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, И.Н.Крупак. *Укр. хим. журн.*, **49**, 161 (1983)
59. М.Б.Ляхович, Р.Г.Гасанов, Н.Д.Обушак, Н.И.Ганущак, З.В.Тодрес. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **5**, 1214 (1991)
60. Д.Нонхилел, Дж.Уолтон. В кн. *Химия свободных радикалов*. Мир, Москва, 1977. С.445
61. Г.Цолингер. *Химия азокрасителей*. ГНТИХЛ, Ленинград, 1960
62. Н.И.Ганущак, Н.Д.Обушак, Е.П.Ковальчук, Г.В.Трифенова. *Журн. общ. химии*, **54**, 2334 (1984)
63. Л.А.Киприанова, А.Ф.Левит, И.П.Грагеров. *Теорет. и эксперим. химия*, **12**, 219 (1976)

## REACTIONS OF DIAZONIUM AROMATIC SALTS WITH UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF NUCLEOPHILES

**B.D.Grishchuk, P.M.Gorbovoi, N.I.Ganushchak, A.V.Dombrovskii (deceased)**

*Ternopol' Institute of Pedagogical*  
 2, Ul. M.Krivososa, 282009 Ternopol', Ukraine  
*L'vov State University*  
 1, Universitetskaya Ul., 290000 L'vov, Ukraine

The review of diazonium aromatic salts reactions with mono and diunsaturated compounds in the presence of nucleophiles is given. Some transformations of the reaction products and their application are shown.

Bibliography — 63 references.

*Received 8th September 1993*