

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Б.Д. Грищук, П.М. Горбовий, В.С. Барановський, М.І. Ганущак*

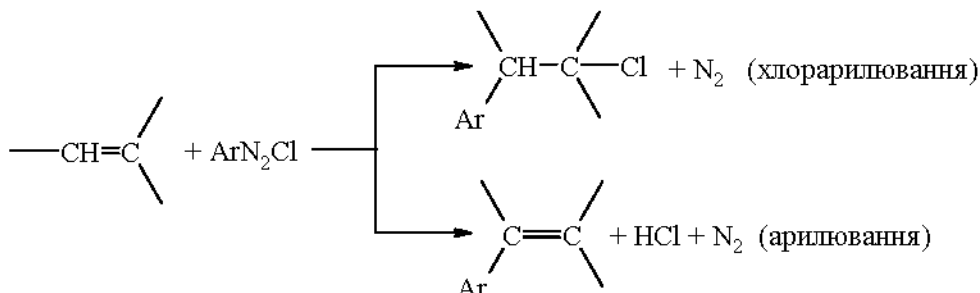
* Львівський національний університет імені Івана Франка

УДК 547.638 + 547.556.7

КАТАЛІТИЧНІ І НЕКАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЮ З АЛКЕНАМИ В ПРИСУТНОСТІ НУКЛЕОФІЛІВ

Вступ

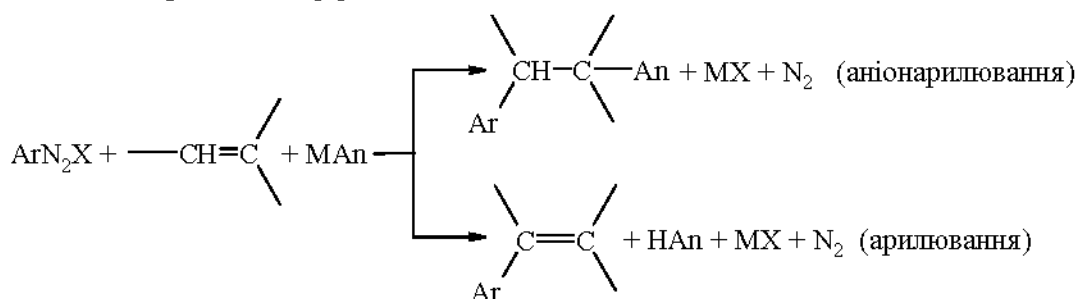
Виповнилося понад 65 років з часу відкриття Гансом Меєрвейном реакції хлоридів арендіазонію з ненасиченими сполуками [1]



Ця реакція знайшла широке застосування в синтетичній органічній хімії для одержання хлор- і аренпохідних [2-7].

На початку 80-х років минулого століття були знайдені умови, за яких сульфати, нітрати і тетрафлуороборати арендіазонію також вступають у реакції з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів з утворенням продуктів приєднання арильної групи й аніона за місцем розриву кратного зв'язку [6-8]. Такий напрямок реакції нами запропоновано називати реакцією аніонарилювання [8,9].

У випадку використання як аніоноідного реагенту хлориду натрію реакція Меєрвейна стає частковим випадком реакції аніонарилювання [9].



За останній час опублікована значна кількість робіт, присвячених цьому цікавому напрямку синтетичної органічної хімії, значно розширене коло ненасичених сполук і нуклеофілів, випробуваних у даній реакції, відкритий новий напрямок – некаталізовані реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів, з'ясовані механізми цих реакцій. В даному огляді розглянуті й узагальнені літературні дані до 2005 року. Дані більш ранніх досліджень використані лише в міру необхідності.

Фактори, що визначають ефективність реакції

Солі діазонію. В реакції аніонарилювання використовувалися сульфати, нітрати, ацетати і тетрафлуороборати арендіазонію. Останні виявилися найбільш зручними, оскільки є досить стійкими сполуками при кімнатній температурі протягом тривалого часу.

Виходи цільових продуктів, як правило, не залежать від електронної природи замісників в ароматичних солях діазонію. У випадку використання ароматичних солей діазонію, що містять замісники в мета-положенні в усіх випадках виходи продуктів реакції є істотно нижчими.

Ненасичені сполуки. В реакції аніонарилювання вивчені дієнові, мононенасичені і біненасичені сполуки з ізольованими кратними зв'язками.

Найбільш легко вступають у реакцію аніонарилювання вінільні мономери $\text{CH}_2=\text{CH-X}$ і $\text{CH}_2=\text{CX}_2$, в яких кратний зв'язок активований однією або двома електроноакцепторними групами ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{Ar}, \text{COR}, \text{COOH}, \text{COOAlk}$, і т.д.). Через високу здатність солей купруму або феруму до переносу радикальних ланцюгів, такі мономери не утворюють високомолекулярних сполук в умовах реакції.

Каталізатори. Як каталізатори реакції аніонарилювання випробувані такі солі купруму (II) (ацетат, гідроксикарбонат, тетрафлуороборат, *О,О*-діетилдитіофосфат, етилксантогенат) і феруму (II) (хлорид, сульфат, сіль Мора). Оптимальне молярне співвідношення діазосоли і каталізатора знаходиться в межах від 0.1 до 0.01-0.025. Слід відзначити, що аніон солі купруму або феруму практично не впливає на перебіг реакції. Крім того, в цих умовах відбувається обмінна реакція між солями купруму й аніоноідними реагентами з утворенням CuAn_2 і FeAn_2 . У більшості випадків наявність каталізатора – солей купруму або феруму – є обов'язковою умовою. Знайдено, що в присутності сильних нуклеофілів реакція аніонарилювання задовільно відбувається і у відсутності каталізатора.

Аніоноідні реагенти. Як аніоноідні реагенти найчастіше використовувалися солі лужних металів або амонію. В реакції досліджені такі аніоноідні реагенти як хлориди, броміди, йодиди, сульфід, нітрити, роданіди, *О,О*-діалкіл(діарил)дитіофосфати, *О*-алкілксантогенати, *N,N*-діетилдитіокарбамати.

Розчинники. Реакцію аніонарилювання проводили в різних розчинниках: воді, ацетоні, ацетонітрилі, діетиловому етері, диметилсульфоксиді, диметилформаміді, спирті. Якщо ненасичена сполука розчиняється у воді, то реакцію можна здійснювати у водному середовищі, але в зв'язку з тим, що більшість ненасичених сполук у воді не розчиняється, реакцію звичайно проводять у водно-органічному середовищі. Оптимальними реакційними середовищами є суміші вода-ацетон або вода-ацетонітрил у співвідношенні 1:(1-4). В окремих випадках реакція задовільно відбувається лише в органічних розчинниках.

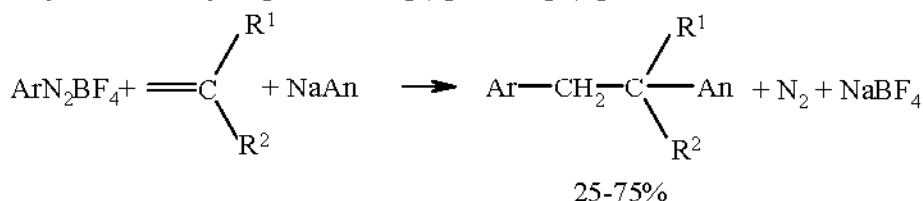
Кислотність середовища. Оптимальні значення рН реакційного середовища знаходяться в межах від 4 до 6; для підтримки і регулювання необхідного значення рН, у деяких випадках (сульфати і нітрати арендіазонію) вводять наступні добавки: CH_3COONa , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 .

Температурний режим. Реакція аніонарилювання в залежності від ступеня нуклеофільності аніона, що вводиться, і порядку додавання реагентів відбувається в інтервалі температур від -65 до $+25^\circ\text{C}$. Якщо не регулювати температуру, то реакція стає неконтрольованою, швидко піднімається температура, інтенсивно виділяється азот; в таких випадках переважає процес заміщення діазогрупи на аніони, що є присутніми у реакційному середовищі.

Проведення реакції. Оптимальним є наступний порядок введення реагентів у реакційну суміш: каталізатор, розчинник, ненасичена сполука, аніоноідний реагент, сіль діазонію. Якщо останнім вводиться аніоноідний реагент, то реакція відбувається, як правило, дуже швидко, про що свідчить активне виділення азоту. При введенні останнім реагентом солі діазонію реакція відбувається значно спокійніше навіть при більш високій температурі. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію : ненасичена сполука : аніоноідний реагент знаходиться в межах 1:(1-1.5):(1.25-2).

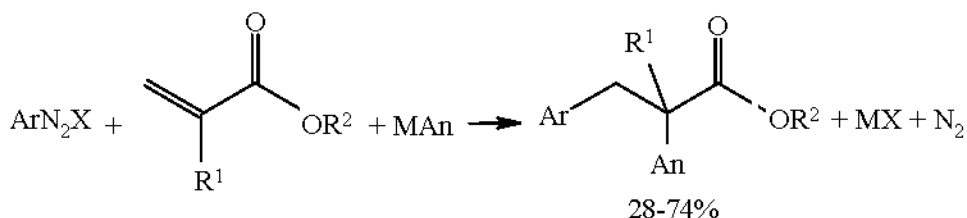
Каталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами в присутності нуклеофілів і їх механізм

Можливість аніонарилювання мононенасичених сполук вперше була описана в роботі [8]. Показано, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з акрилонітрилом, метилметакрилатом, хлористим вінілом, хлористим вініліденом і стиролом в присутності нітриту, хлориду, броміду натрію і каталітичних кількостей солей купруму таким чином, що за місцем розриву кратного зв'язку відбувається приєднання арильного радикалу та аніона з утворенням хлор(бром, нітро)арилетанів.



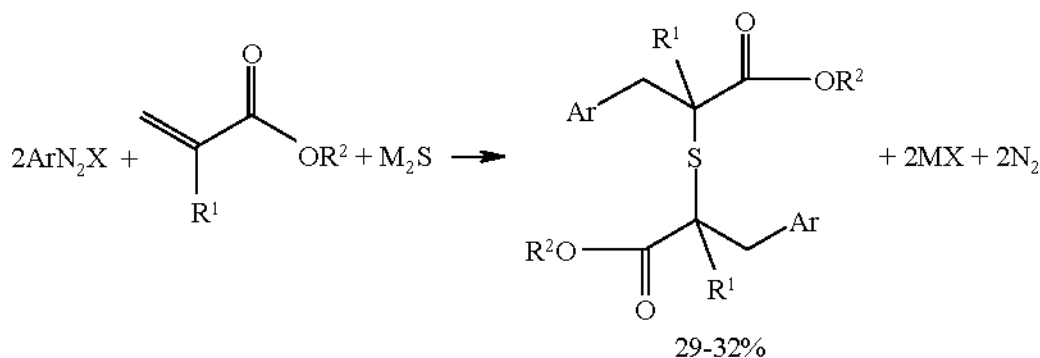
Пізніше було встановлено, що незалежно від аніона діазосоли, сульфати, нітрати і тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють із зазначеними вище ненасиченими сполуками в присутності хлориду, броміду, роданіду або нітриту натрію і каталізатора (ацетату купруму) з утворенням тих самих аніонарилетанів.

В роботах [10-13] встановлено, що тетрафлуороборати (сульфати, нітрати) арендіазонію взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:2) середовищах у присутності хлоридів (тіоціанатів, нітритів) лужних металів з виділенням азоту діазогрупи і приєднанням арильної групи і хлору (тіоціанатної або нітрогрупи) за місцем розриву кратного зв'язку з утворенням 1-хлор(тіоціанато, нітро)-1-алкоксикарбоніл-2-арилетанів.



X = NO₃, HSO₄, BF₄; Ar = Ph, 3- і 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R¹ = H, Me; R² = Me, Et, Bu, Buⁱ; An = Cl, SCN, NO₂.

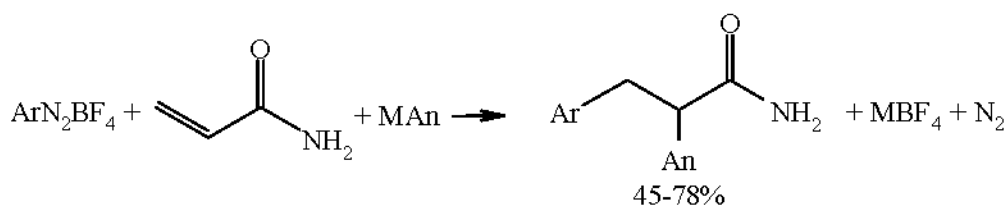
У присутності сульфідів лужних металів або амонію реакція відбувається з утворенням біс(1-арил-2-метоксикарбоніл-2-метилетил)сульфідів [8, 14].



X = NO₃, HSO₄, BF₄; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄; R¹ = H, Me; R² = Me, Et, Bu, Buⁱ.

Реакція супроводжується утворенням побічних продуктів – відповідно хлор-, ізотіоціанато-, нітроаренів і діарилсульфідів в кількості 10–20%. Слід відзначити, що реакція тіоціанатоарилування акрилатів відбувається і у відсутності каталізатора, але виходи цільових продуктів знижуються приблизно вдвічі.

В аналогічних умовах тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з акриламідом у присутності хлориду (броміду, роданіду) натрію з утворенням амідів 2-тіоціанато(хлор, бром)-3-арилпропіонових кислот відповідно [15].

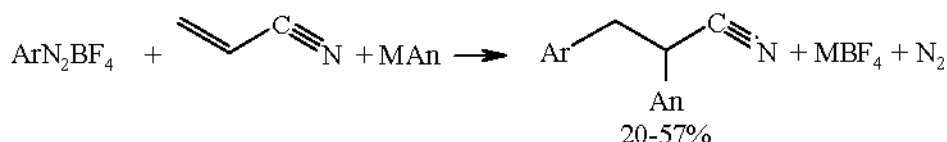


Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; An = Cl, Br, SCN.

У відсутності каталізатора аніонарилювання акриламиду практично не відбувається.

Продовжуючи вивчення похідних мононенасичених кислот в реакції аніонарилювання досліджено акрилонітрил [14,16].

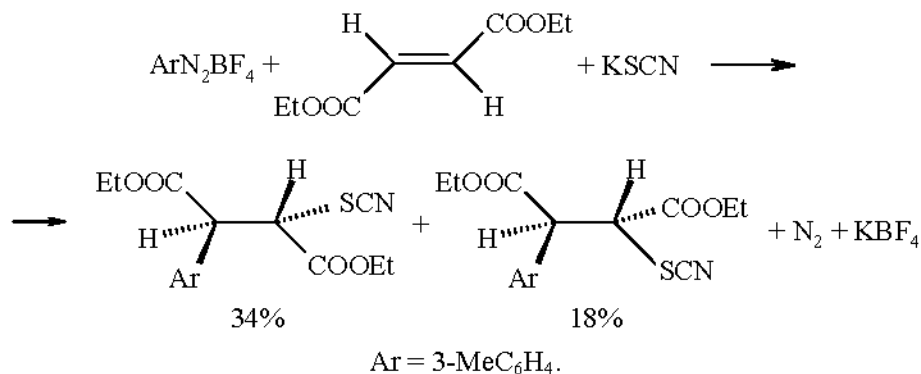
Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищах взаємодіють з акрилонітрилом у присутності хлориду (броміду, нітриту, роданіду) натрію і каталітичних кількостей солей купруму з утворенням 1-ціано-1-хлор(бром, нітро, тіоціанато)-2-арилетанів відповідно.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; An = Cl, Br, SCN, NO₂.

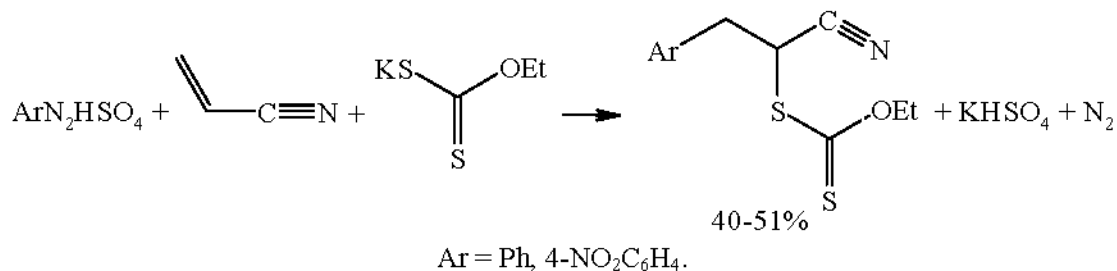
У присутності сульфідів лужних металів або амонію в цих умовах відбувається сульфідарилування акрилонітрилу [14]. У відсутності каталізатора хлор-, бром-, нітро-, тіоціанато- і сульфідарилування акрилонітрилу практично не відбувається.

На прикладі етилового ефіру fumarової кислоти досліджена стереохімія реакції тіоціанатоарилування [17]. Показано, що в ацетоновому середовищі при 0°C тетрафлуороборат метилдіазонію взаємодіє з діетилфумаратом у присутності роданіду калію з утворенням суміші *еритро*- і *трео*-діастереомерів 3-(3-метилфеніл)-2-тіоціанатобутандіоївої кислоти в співвідношенні 2:1.

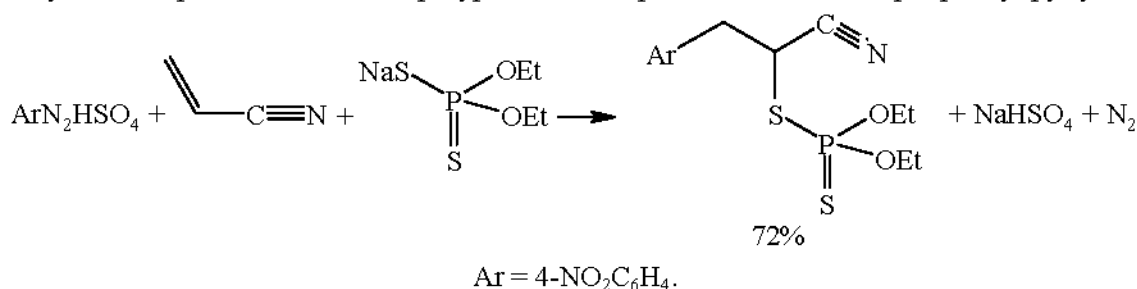


Одержані дані дозволяють стверджувати, що тиоціанатоарилування відбувається, в основному, як *транс-присоединения* арильного радикалу і тиоціанатної групи до подвійного зв'язку.

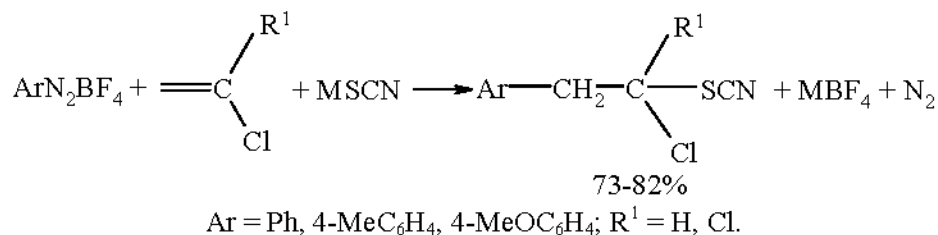
В роботі [18] показано, що у водно-ацетоновому середовищі при 5–10°С у присутності етилксантогенату купруму і етилксантогенату калію акрилонітрил реагує із сульфатами феніл- і 4-нітрофенілдіазонію. Реакція супроводжується виділенням азоту і приводить до утворення 2-(О-етилдитіокарбонато)-3-фенілпропіонітрилу та 2-(О-етилдитіокарбонато)-3-(4-нітрофеніл)пропіонітрилу.



В аналогічних умовах сульфат 4-нітрофенілдіазонію взаємодіє з акрилонітрилом у присутності діетилдитіофосфату натрію, утворюючи 2-(О,О-діетилдитіофосфато)-3-(4-нітрофеніл)пропіонітрил [19]. Реакція відбувається при кімнатній температурі, каталізатор – О,О-діетилдитіофосфат купруму.



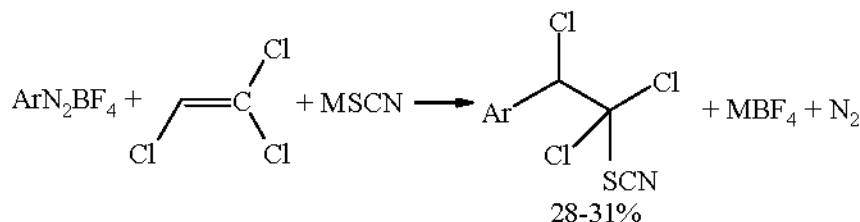
Арапкільні тиоціанати, що містять галогени в аліфатичному радикалі становлять значний інтерес як біологічно активні речовини. Для одержання таких сполук використана реакція тетрафлуороборатів арендіазонію з хлористим вінілом і хлористим вініліденом у присутності роданіду калію [20,21].



У відсутності каталізатора реакція практично не відбувається. У присутності ж сульфіді натрію одержані з невисокими виходами біс(1-феніл-2-хлоретил)- і біс(1-феніл-2,2-дихлоретил)сульфіди [14].

Вище наведені приклади підтверджують, що в реакцію аніонарилування добре вступають вінільні мономери, подвійний зв'язок яких активований однією або двома електронаакцепторними групами.

Для з'ясування впливу третьої електронаакцепторної групи на активацію кратного зв'язку алкену в реакції аніонарилування досліджений трихлоретилен [22,23]. Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію реагують з трихлоретиленом у водно-ацетоновому (1:2) середовищі в присутності роданіду калію з утворенням 1-тіоціанато-1,1,2-трихлор-2-арилетанів.

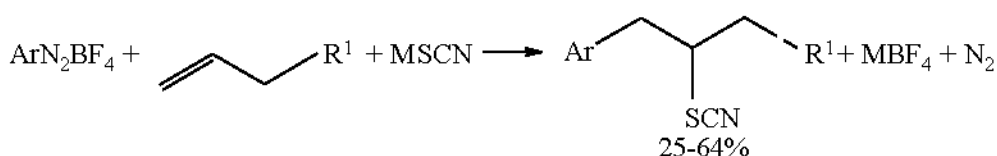


Ar = Ph, 4-Me₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

При використанні броміду або хлориду натрію як аніонідного реагенту, відповідно утворюються 1-бром-1,1,2-трихлор- і 1,1,1,2-тетрахлор-2-арилетани з виходами 17–27%. Необхідною умовою проходження цих реакцій є наявність каталізатора.

З метою встановлення закономірностей взаємодії солей діазонію з мононенасиченими сполуками, в яких подвійний зв'язок ізольований від впливу електроноакцепторних груп вивчені алільні похідні, що містять фрагмент CH₂=CH-CH₂-. Об'єктами досліджень були вибрані хлористий, бромистий, йодистий та ізотіоціанатний аліли.

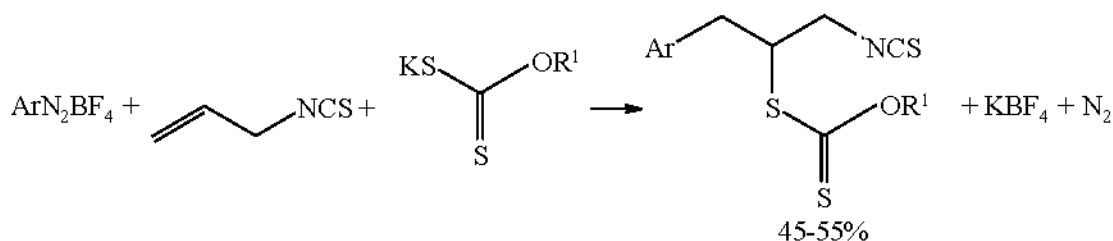
Тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють із хлористим, бромистим, йодистим та ізотіоціанатним алілами в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:3) середовищах у присутності роданіду натрію з утворенням 2-тіоціанато-1-арил-3-хлор(бром, йод, ізотіоціанато)пропанів [24-27].



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R¹ = Cl, Br, I, NCS.

Необхідною умовою проходження даної реакції є наявність каталізатора – солей купруму або феруму. Якщо в ролі аніонідного реагенту використовувати хлорид натрію, то утворюються описані в літературі 1-арил-2,3-дихлорпропани [28]. Значно нижчі виходи продуктів тіоціанатоарилування хлористого алілу в порівнянні з хлористим вінілом і хлористим вініліденом підтверджують, що одним з найбільш важливих факторів, що сприяють проходженню реакції аніонарилування, є активація подвійного зв'язку електроноакцепторними групами. Введення йоду в алільний фрагмент не впливає на регіоселективність реакції тіоціанатоарилування йодистого алілу [27].

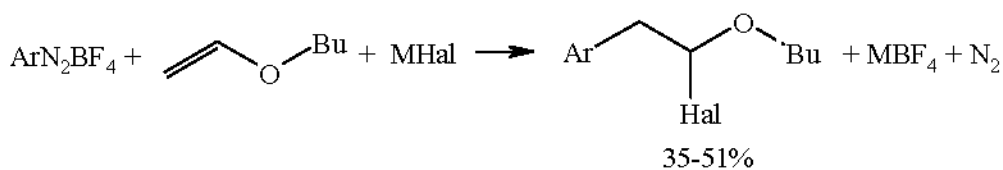
У присутності калієвих солей О-бутил(*ізо*-бутил)ксантогенатних кислот тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з алілізотіоціанатом в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:3) середовищах з утворенням 1-арил-2-[О-бутил(*ізо*-бутил)дитіокарбамато]-3-ізотіоціанатопропанів [29].



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄; R¹ = Bu, Buⁱ.

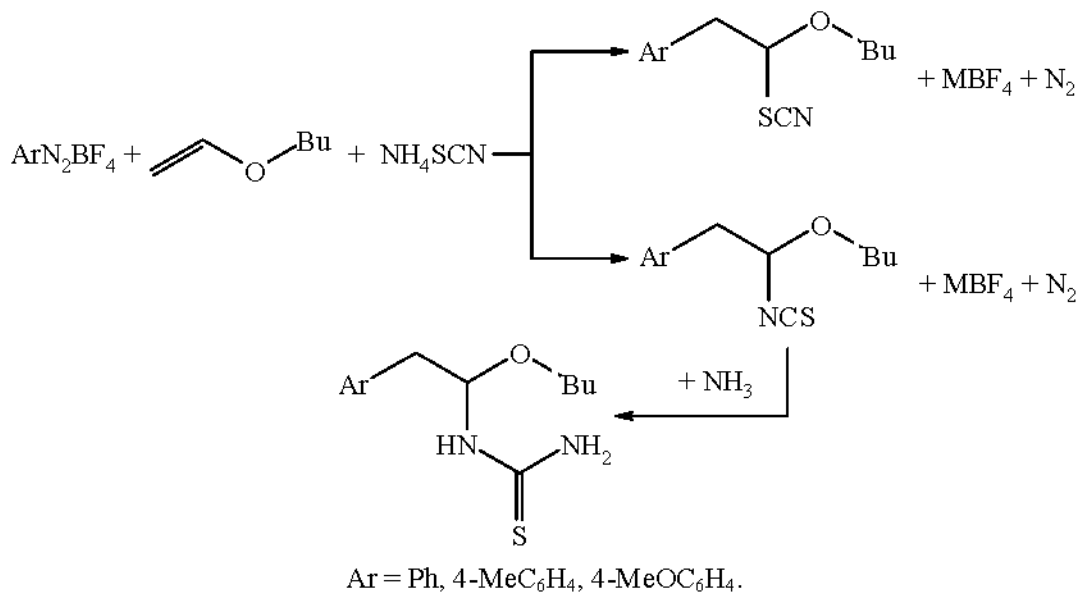
Каталізатор – ацетат або тетрафлуороборат купруму. Кращі виходи досягаються при 1.5-кратному надлишку алілізотіоціанату і 1.2-кратному надлишку солей ксантогенатних кислот.

Продовжуючи вивчення впливу електроноакцепторних груп на активацію кратного зв'язку в молекулах мононенасичених сполук, в реакції аніонарилування досліджений вінілбутиловий етер [30,31]. Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з вінілбутиловим етером у водно-ацетоновому (1:2) середовищі в присутності хлоридів (бромідів) лужних металів з утворенням 1-хлор(бром)-1-бутоксид-2-арилетанів.



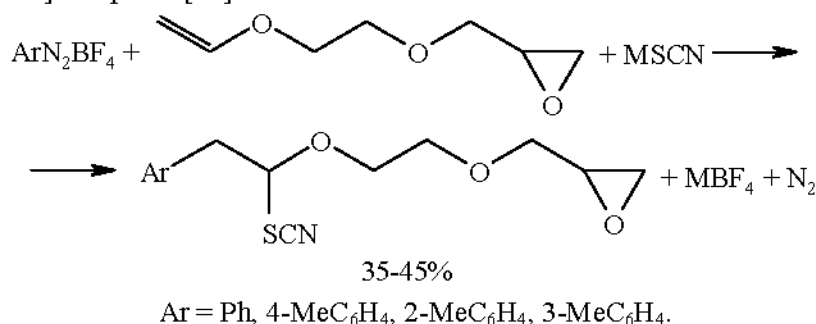
Ar = Ph, 4-Me₆H₄; Hal = Cl, Br.

Взаємодія тетрафлуороборатів арендіазонію з вінілбутиловим етером в присутності родан-групи відбувається з утворенням суміші 1-тіоціанато- та 1-ізотіоціанато-1-бутоксі-2-арилетанів [30].



Прояв амбідентності родан-групою в досліджуваній реакції й утворення суміші продуктів тіоціанато- та ізотіоціанатоарилування можливо пояснюється співставимістю їх теплот утворення, що узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків [30]. Встановлено, що в досліджуваній реакції тіоціанати й ізотіоціанати утворюються у співвідношенні 3:1. При обробці суміші продуктів реакції надлишком аміаку були одержані з кількісними виходами N-(1-арил-2-бутоксетил)тіосечовини.

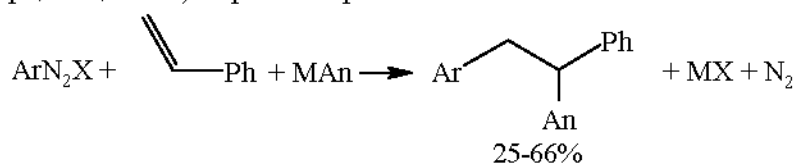
Тetraфлуороборати арендіазонію взаємодіють з вінілоксіетиловим етером гліцидолу в присутності роданідів у водно-ацетонівому (1:3) середовищі з утворенням 2-[2-(1-тіоціанато-2-арилетокси)етоксиметил]оксиранив [32].



Реакція відбувається при -25÷-35°C і супроводжується побічними процесами – утворенням ізотіоціанатоаренів у кількості 9–11% і смолоподібних речовин невстановленої будови. Каталізатор реакції – тетрафлуороборат або ацетат купруму (II). Тіоціанатоарилування вінілоксіетилового етеру гліцидолу відбувається і у відсутності каталізатора при 0–5°C, але виходи цільових продуктів знижуються до 10–15% і збільшуються виходи ізотіоціанатобензолів на 15–17%.

З метою вивчення впливу фенільного радикалу на реакційну здатність мононенасичених сполук в реакції аніонарилювання досліджений стирол [14].

Тetraфлуороборати, сульфати і нітрати арендіазонію взаємодіють в ацетонівому або водно-ацетонівому (1:2) середовищах зі стиролом у присутності хлоридів, нітритів, роданідів лужних металів з утворенням 1-хлор(нітро, тіоціанато)-1-феніл-2-арилетанів.



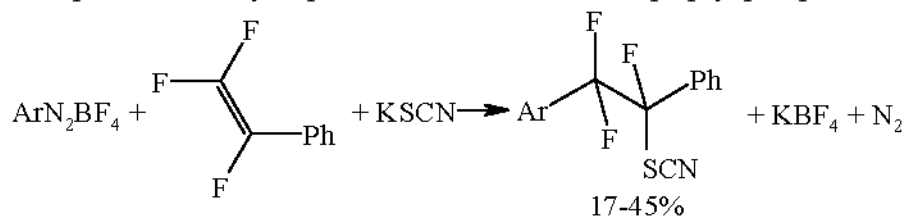
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄; An = Cl, NO₂, SCN; X = BF₄, HSO₄, NO₃.

Побічні продукти – хлор-, нітро- та ізотіоціанатоарени. Методом газофазної хроматографії в продуктах реакції ідентифіковані фенол і п-хлорфенол.

Необхідно відзначити, що тіоціанатоарилування стиролу може відбуватися й у відсутності каталізатора, але виходи 1-тіоціанато-1-феніл-2-арилетанів знижуються на 35–50% і на стільки ж відсотків

збільшуються виходи арилізотіоціанатів. В аналогічних умовах у присутності каталізатора і сульфіді натрію синтезовані продукти сульфідарилювання – біс(1-арил-2-фенілетил)сульфіди (~25%) [14]. При обробці продуктів хлор-, бром- і тіоціанатоарилювання стиролу спиртовим розчином луку з кількісними виходами одержані стильбени.

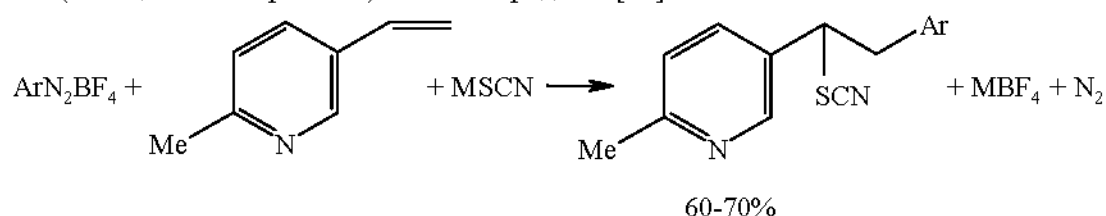
Флуоролефіни в реакції аніонарилювання практично не вивчені. Першою сполукою, дослідженою в реакції тіоціанатоарилювання є α,β,β -трифлуорстирол. α,β,β -Трифлуорстирол реагує з тетрафлуорборатами арендіазонію з утворенням 1-тіоціанато-1,2,2-трифлуор-1-феніл-2-арилетанів [33,34].



Ar = Ph, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄.

Проведення реакції за відсутності каталізатора знижує виходи продуктів тіоціанатоарилювання на 5–10% і збільшує індукційний період реакції (за виділенням азоту).

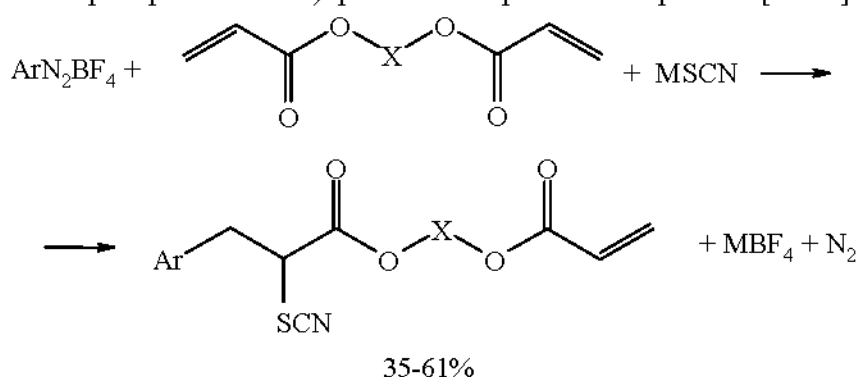
Можливість тіоціанатоарилювання вільних похідних, що містять гетероциклічні фрагменти показана на прикладі 2-метил-5-вінілпіридину. Тетрафлуорборати арендіазонію взаємодіють з цією ненасиченою сполукою у водно-ацетоновому (1:4) середовищі в присутності роданідів при $-65 \div -50^\circ\text{C}$ з утворенням 5-(1-тіоціанато-2-арилетан)-2-метилпіридинів [35].



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

Одним з перспективних шляхів розширення синтетичних можливостей реакції аніонарилювання є введення в неї ненасичених сполук, що містять два ізольовані кратні зв'язки [36].

Встановлено, що тетрафлуорборати арендіазонію взаємодіють з діакрилатами тетраметилен-, діетилен- та дипропіленгліколів у водно-ацетоновому (1:2) середовищі в присутності роданідів лужних металів або амонію і каталітичних кількостей тетрафлуорборату купруму при $-5 \div 0^\circ\text{C}$ з утворенням продуктів тіоціанатоарилювання за участю одного з двох кратних зв'язків (моноадуктів) – 1-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутанів, 1-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)етокси-2-акрилоїлоксиетанів і 1-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)пропокси-3-акрилоїлоксипропанів [37-40].

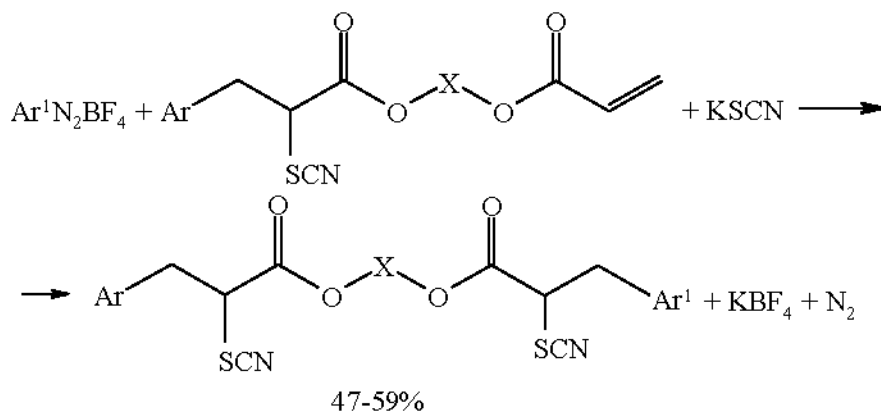


X = (CH₂)₄, (CH₂)₂O(CH₂)₂, (CH₂)₃O(CH₂)₃;

Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄; M = Na, K, NH₄

Обов'язковою умовою проходження реакції є наявність каталізатора. Оптимальне співвідношення реагентів – ароматична сіль діазонію : ненасичена сполука : роданід : каталізатор складає 1.2:1.1.3:0.1. Двократне збільшення кількостей солі діазонію і роданіду не приводить до залучення в реакцію другого кратного зв'язку.

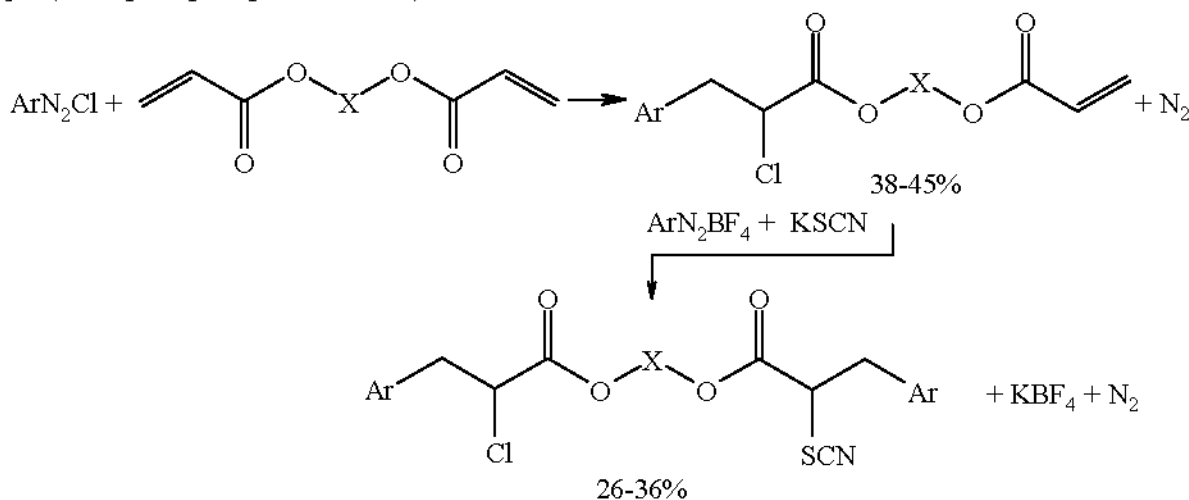
Взаємодія тетрафлуорборатів арендіазонію з вищеописаними моноадуктами у водно-ацетоновому (1:3) середовищі приводить до вступу другого кратного зв'язку в реакцію тіоціанатоарилювання з утворенням бісадуктів – 1,4-біс(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)бутанів і 1-[2-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)етокси]-2-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)етанів [41].



$\text{X} = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$; $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{Ar}^1 = \text{Ph}$; $\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{Ar}^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$; $\text{Ar} = 4\text{-Me}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}^1 = 4\text{-Me}$.

Методом вискоэффективної рідинної хроматографії показано, що тїоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю відбувається неоднозначно. У продуктах реакції ідентифіковано сім сполук: тїоціанатобензол, діакрилат тетраметиленгліколю, *цис*-азобензол, 1-(2-тїоціанато-3-фенілпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутан, дифеніл, 1,4-біс(2-тїоціанато-3-фенілпропіонілокси)бутан та ізотїоціанатобензол. Незалежно від співвідношення реагентів бісадукти тїоціанатоарилування утворюються в незначних кількостях (до 5%) [42].

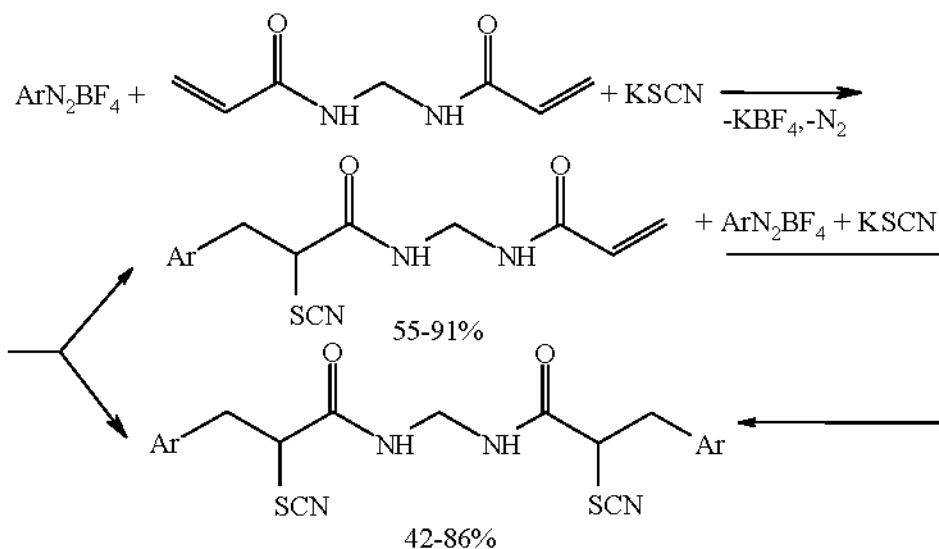
Оскільки тїоціанатоарилування діакрилатів гліколів відбувається спочатку за одним, а потім за іншим кратним зв'язком, відповідно з утворенням моно- та бісадуктів, то в роботі [43] на прикладі діакрилатів тетраметилен- і діетиленгліколів реалізована реакція змішаного аніонарилування. Взаємодією хлоридів арендіазонію з цими ненасиченими сполуками одержані моноадукти хлорарилування – 1-(2-хлор-3-арилпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутани і 1-(2-хлор-3-арилпропіонілокси)етокси-2-акрилоїлоксиетани. Введенням останніх в реакцію тїоціанатоарилування синтезовані бісадукти – 1-(2-хлор-3-арилпропіонілокси)-4-(2-тїоціанато-3-арилпропіонілокси)бутани і 1-[2-(2-тїоціанато-3-арилпропіонілокси)-етокси]-2-(2-хлор-3-арилпропіонілокси)етани.



$\text{X} = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$; $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

Реакція змішаного аніонарилування відбувається у водно-ацетоновому (1:3) середовищі при 10–15°C у присутності каталізатора – тетрафлуороборату купруму (II) і використанні 1.3-кратного надлишку солі діазонію і роданіду калію.

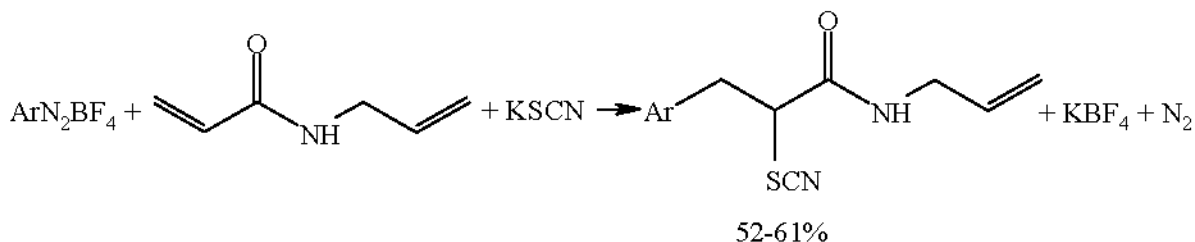
З метою одержання нових закономірностей реакцій ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками, що містять два ізольовані кратні зв'язки, у роботах [44,45] вивчено тїоціанатоарилування N,N-метиленбісакриламідом. Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з N,N-метиленбісакриламідом у присутності роданіду калію з утворенням продуктів тїоціанатоарилування за участю одного і двох кратних зв'язків – [(3-арил-2-тїоціанатопропіоніламіно)метил]-2-акриламідів і N,N-метиленбіс(2-тїоціанато-3-арилпропіонамідів).



Ar = Ph, 2-Me₆H₄, 3-Me₆H₄, 4-Me₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 2,5-Cl₂C₆H₃.

Реакція відбувається при 10–15°C у водно-ДМФА (1:3) або водно-ДМСО (1:4) середовищах у присутності каталітичних кількостей тетрафлуороборату купруму. Встановлено, що при співвідношенні реагентів – ароматична сіль діазонію : N,N-метилєнбісакриламід : роданід калію : тетрафлуороборат купруму (II) 1.1:1.1:0.1 утворюються моноадукти, а при збільшенні кількості солі діазонію, роданіду і каталізатора в 2 рази – бісадукти, що дозволяє стверджувати про поетапний характер процесу тїоціанатоарилування N,N-метилєнбісакриламїду, спочатку за одним кратним зв'язком, а потім за іншим.

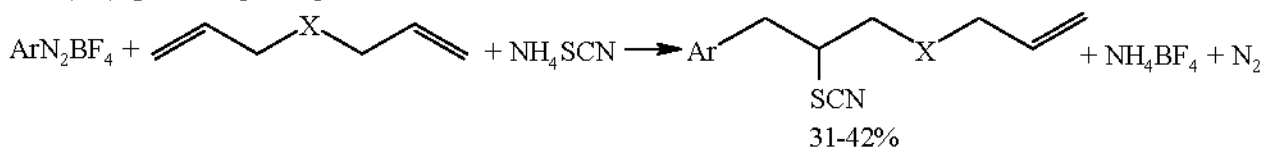
На прикладі N-алїлакриламїду досліджено тїоціанатоарилування біненасичених сполук, що містять два ізольовані кратні зв'язки різних за своєю структурою фрагментів [46,47]. Взаємодія тетрафлуороборатів арендіазонію з даною ненасиченою сполукою в присутності роданіду калію у водно-ацетоновому (1:2) середовищі при 5÷10°C відбувається селективно з утворенням продуктів тїоціанатоарилування за кратним зв'язком акриламїдного фрагменту – N-алїл-3-арил-2-тїоціанатопропіонамїдів, незважаючи на введення двократного надлишку солі діазонію і роданіду.



Ar = Ph, 4-Me₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

Тїоціанатоарилування діалїльних систем проведено на прикладі діалїлоксиду і діалїлсульфїду, діалїлових естерів фталєвої та ізофталєвої кислот, а також діалїлового етеру 1,1,1-триметилпропану.

Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію реагують з діалїлоксидом і діалїлсульфїдом у присутності родан-групи за участю лише одного алїльного фрагменту з утворенням 2-тїоціанато-1-арил-3-алїлокси(тїо)пропанів [48,49].

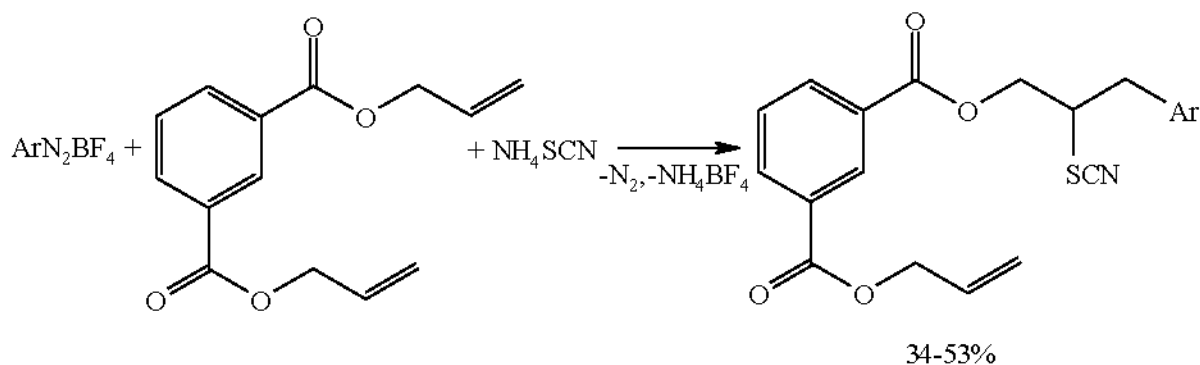
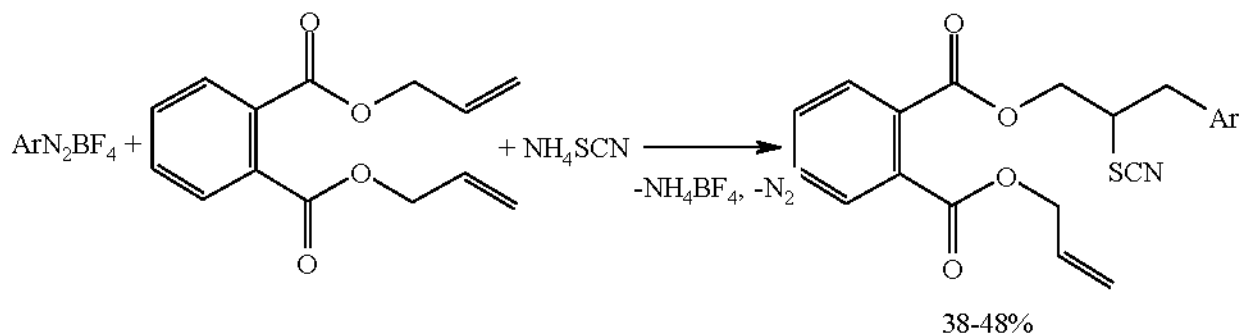


Ar = Ph, 4-Me₆H₄, 4-MeOC₆H₄; X = O, S.

Реакція відбувається в ацетоні або водно-ацетоновому (1:2) середовищі, каталізатор – ацетат або тетрафлуороборат купруму (II). Досліджені реакції можуть відбуватися і у відсутності каталізатора, але виходи цїлових продуктів зменшуються в 2 рази. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію : ненасичена сполука : аніонїдний реагент : каталізатор складає 1:1:1:2:0.1. Збільшення кількостей вихідних реагентів у 2 рази в порівнянні з оптимальними не приводить до залучення в реакцію другого алїльного фрагменту або ж до зміни регіоселективності досліджуваного процесу.

Показано, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодїють з діалїлфталатом і діалїлізофталатом у водно-ацетоновому (1:3) або водно-ДМФА (1:3) середовищах в присутності роданіду амонію і каталітичних

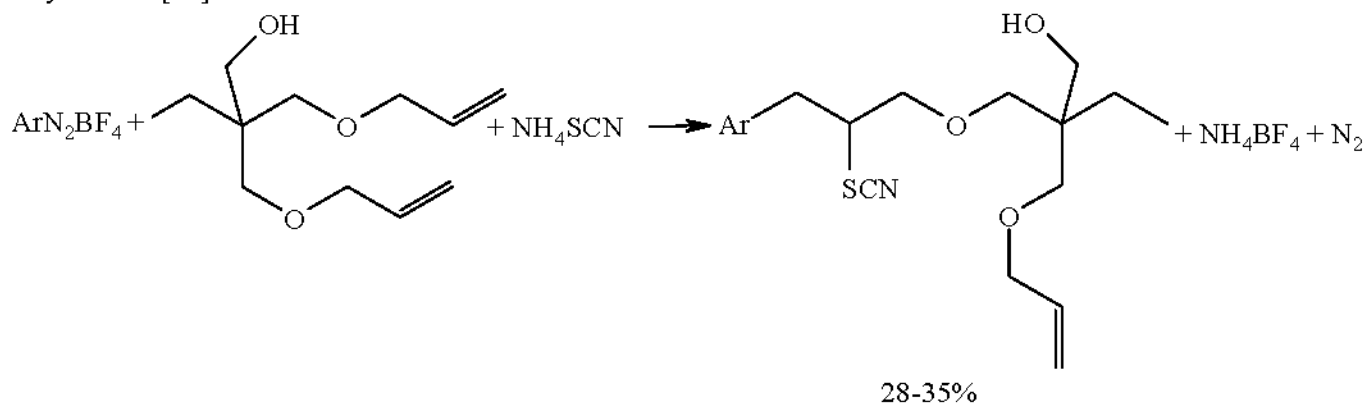
кількостей тетрафлуороборату купруму з утворенням моноадуктів – аліл[(2-тіоціанато-3-арил)пропіл](ізо)фталатів [50,51].



Ar = Ph, 4-Me₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-Me₆H₄, 3-Me₆H₄.

Наявність у молекулах ненасичених сполук двох карбоксильних груп, зв'язаних з ароматичним ядром, приводить до активації кратних зв'язків, про що свідчить збільшення виходів адуктів у порівнянні з алілбензоатом [26].

Діаліловий етер 1,1,1-триметилпропану взаємодіє з ароматичними солями діазонію в присутності роданіду амонію з утворенням моноадуктів - 2-[(алілокси)метил]-2-[(2-тіоціанато-3-арилпропокси)метил]-1-бутанолів [52].

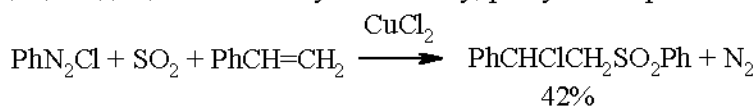


Ar = Ph, 4-Me₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-Me₆H₄, 3-Me₆H₄.

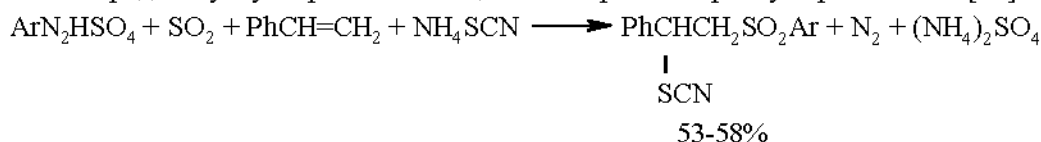
Реакція відбувається у водно-ацетоновому (1:3) середовищі при 10÷15°C. Максимальні виходи цільових продуктів реакції досягаються при введенні 1.5-кратного надлишку солі діазонію і роданіду.

Синтетичні можливості реакції аніонарилювання значно зростають при проведенні її в присутності діоксиду сульфуру.

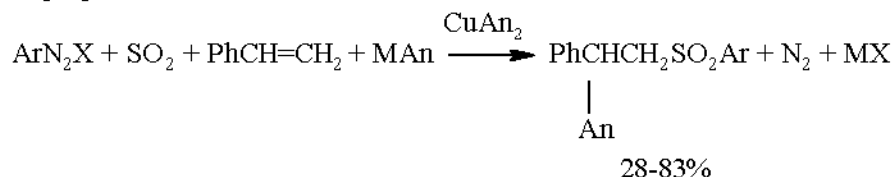
Так, у роботі [53] показано, що насичений діоксидом сульфуру розчин хлориду фенілдіазонію вступає в реакцію зі стиолом. При цьому атом хлору і фенілсульфонільна група приєднується за місцем розриву подвійного карбон-карбонного зв'язку з утворенням 1-хлор-1-феніл-2-фенілсульфонілетану. Очевидно при насиченні хлориду фенілдіазонію діоксидом сульфуру відбувається утворення хлориду фенілсульфонілдіазонію, що надалі, після елімінування азоту, реагує зі стиолом.



Результатом реакції тїоціанатоарильовання стиролу в насиченому діоксидом сульфуру оцтово-ацетоновому розчині при $-16\div-20^{\circ}\text{C}$ є приєднання до ненасиченої сполуки тїоціанатної групи й аренсульфонільного радикалу з утворенням 1-тїоціанато-1-феніл-2-арилсульфонїлетанів [54].



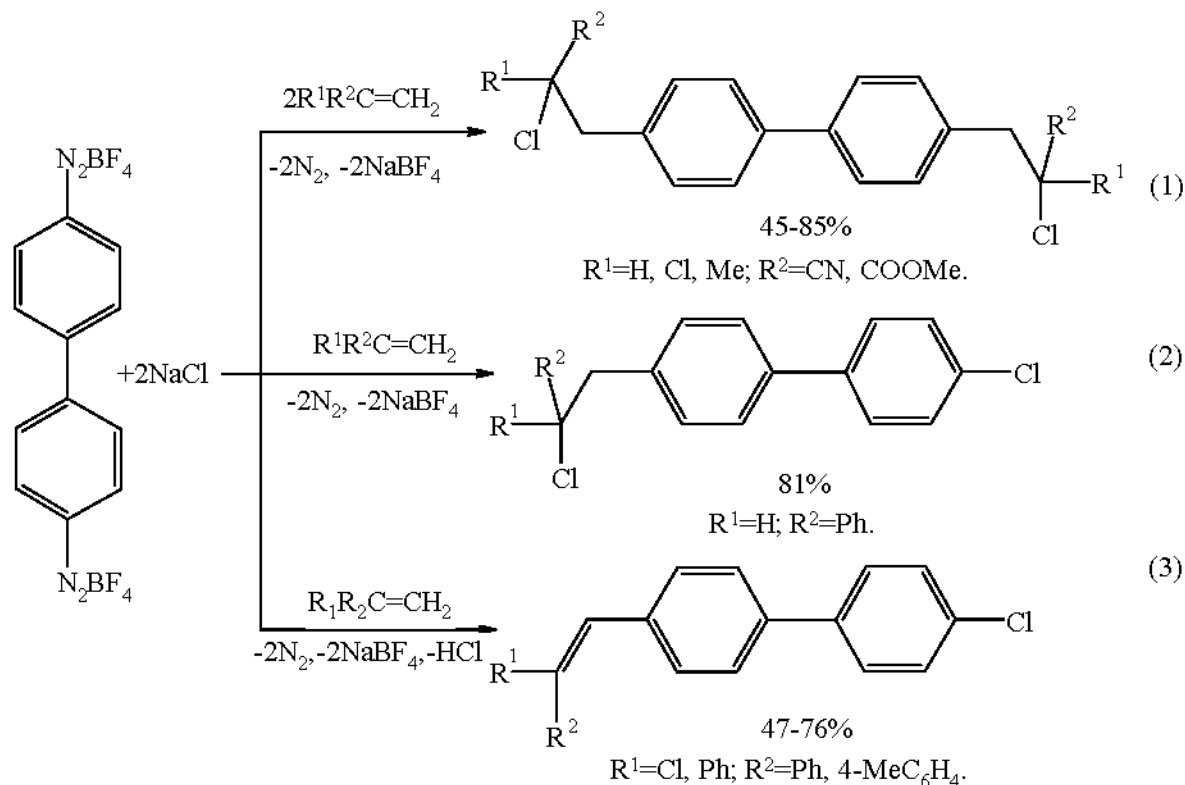
Стирол в аналогічних умовах реагує з ароматичними солями діазонїю в присутності аніонів хлору, брому, О,О-діетилдїтїофосфатів, апїклксантогенатів і каталїтичних кількостей іонів купруму з утворенням відповідно 1-хлор-, 1-бром-, 1-О,О-діетилдїтїофосфато- і 1-О-етїлдїтїокарбамато-1-феніл-2-арилсульфонїлетанів [53].



З метою розширення препаративних можливостей реакції аніонарїлювання в нїй вивчені бїсдіазонїєві солї на основї бензїдину та його похідних. В роботі [55] в реакції аніонарїлювання вперше вивчені тетрафлуороборати бїсдіазотованих бензїдину та його аналогів – 4,4'-дїамїнодїфенїлметану, 4,4'-дїамїнодїфенїлоксїду та 4,4'-дїамїнодїфенїлсульфїду з мононенасиченими сполуками типу $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ з однаковими або різними замїсниками бїля одного з атомів карбону.

Встановлено, що тетрафлуороборат дїфенїл-4,4'-бїсдіазонїю реагує з вивченими мононенасиченими сполуками в залежності від природи замїсників R^1 і R^2 з утворенням продуктів трьох типів:

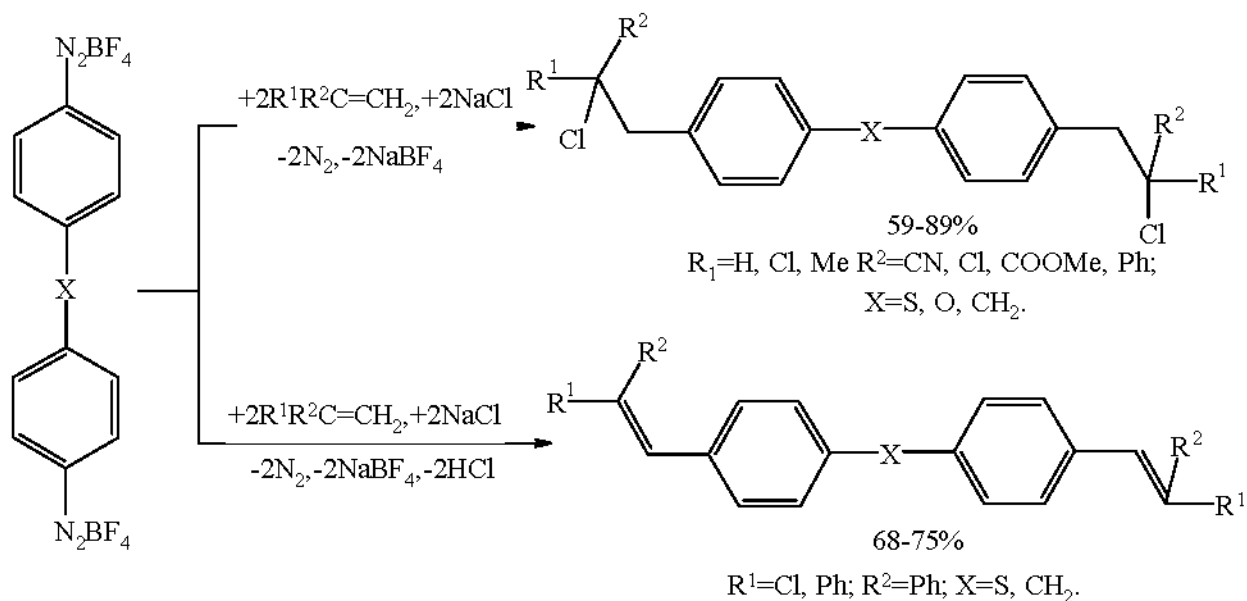
1. продукти хлорарїлювання за двома діазогрупами;
2. продукти хлорарїлювання за однією діазогрупою з замїщенням другої хлором;
3. продукти арїлювання за однією діазогрупою з замїщенням другої хлором.



Продукти реакцій (2) і (3) утворюються у випадку стиролу та його похідних. Реакції відбуваються у водно-ацетоновому середовищі в присутності каталїзаторів хлориду купруму (II) або хлориду феруму (II), а також ацетату, гїдроксикарбонату або тетрафлуороборату купруму. Використання зазначених каталїзаторів

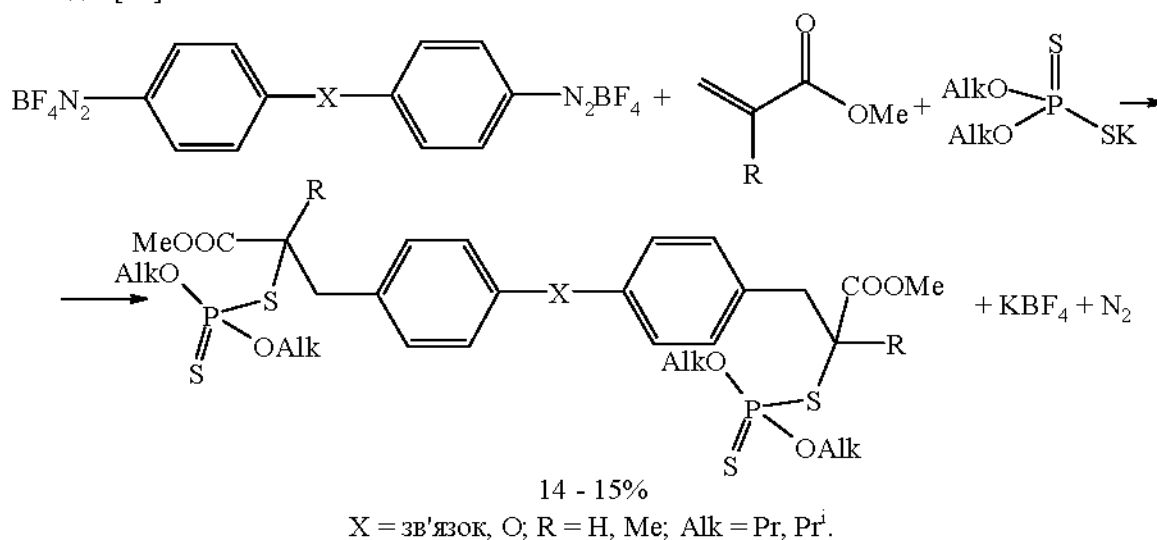
дає співставимі виходи продуктів реакції. Слід відзначити, що виходи продуктів хлорарилування або арилювання олефінів при використанні тетрафлуороборату дифенілбисдіазонію вищі, ніж у випадку хлоридів.

Похідні бензидину, що містять між ядрами місткові атоми S, O і групу CH₂ – тетрафлуороборати 4,4'-бис(діазонійдифенілсульфіду(оксиду, метану)) взаємодіють з цими ж олефінами з утворенням продуктів хлорарилування або арилювання за двома діазогрупами незалежно [56].

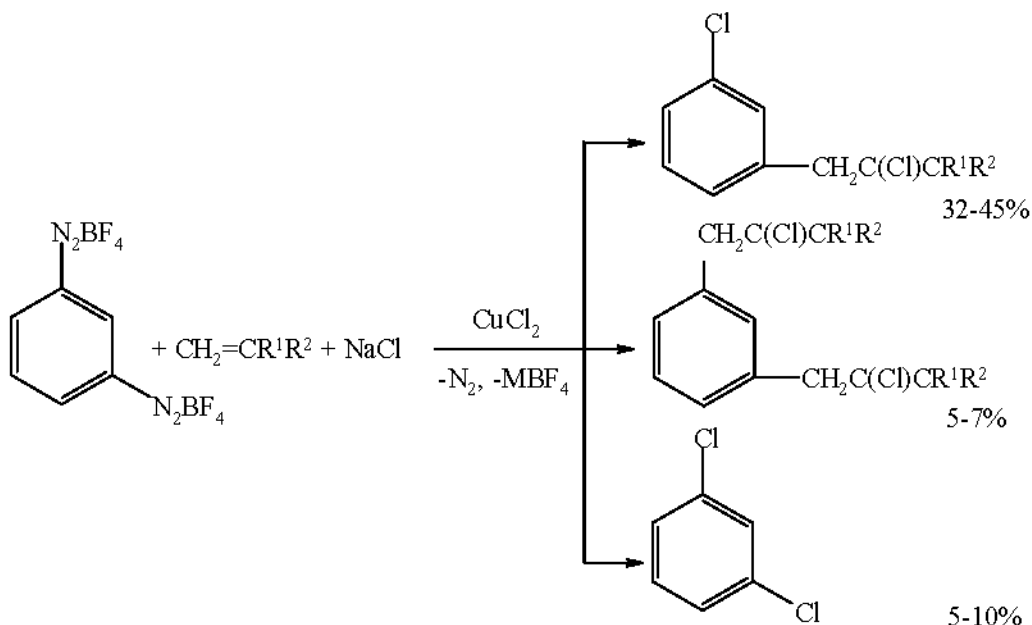


В усіх випадках, в залежності від використаних бисдіазотованих діамінів, у невеликих кількостях ~10% виділені продукти реакції Зандмейера типу $Cl-C_6H_4-X-C_6H_4-Cl$ ($X=$ зв'язок, S, O, CH_2).

Тетрафлуороборати діазонію на основі бензидину та 4,4'-діамінодифенілоксиду взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності O,O-діалкілдитіофосфатів кашню, ацетату купруму і мідного порошку з утворенням 4,4'-бис-[2-(O,O-діалкілдитіофосфато)-2-метоксикарбонілетил(пропіл)]дифенілів та 4,4'-бис-[2-(O,O-діалкілдитіофосфато)-2-метоксикарбонілетил(пропіл)]дифенілоксидів [57].



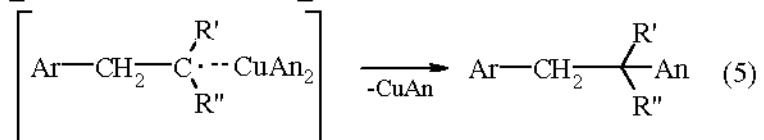
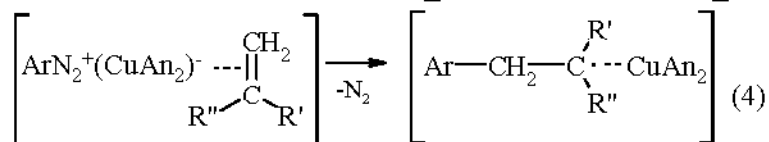
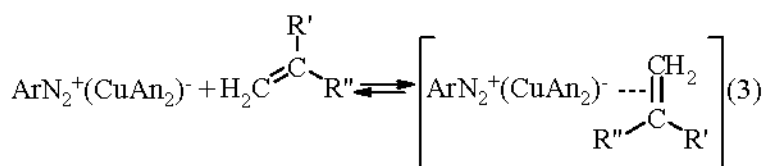
Наступним діаміном, вивченим у реакції аніонарилювання був *m*-фенілендіамін [58]. Встановлено, що тетрафлуороборат *m*-феніленбисдіазонію реагує з акрилонітрилом, стиролом, естерами акрилової і метакрилової кислот в ацетоні в присутності хлориду натрію і каталізатора $CuCl_2$ з утворенням продуктів хлорарилування за однією та двома діазогрупами, або ж продуктів заміщення обох діазогруп хлором.



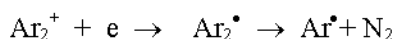
На основі одержаних експериментальних даних запропонована ймовірна схема механізму реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеофілів у каталітичних умовах [59].

На першій стадії тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з аніоноідними реагентами з утворенням солі аніонарендіазонію. В умовах реакції Cu (II) відновлюється до Cu (I). Утворена на стадії (2) сіль Cu (I) утворює із сіллю аніонарендіазонію подвійну сіль, в якій діазогрупа координується з комплексним аніоном $[\text{Cu}(\text{An})_2]^-$. Далі подвійна сіль утворює з ненасиченими сполуками потрійний реакційний комплекс (стадія 3), у якому діазогрупа і олефін з'єднані з іоном купруму відповідно до його координаційного числа.

Утворення комплексів перехідних металів, у т.ч. купруму і феруму, з солями арендіазонію описане в літературі [60-66]. Такі комплекси є відносно стійкими у водних, водно-органічних і органічних розчинниках на холоді і при кімнатній температурі, проте починають розкладатися при додаванні до них ненасичених сполук. Також відомо, що солі Cu (I) утворюють π -комплекси з дієновими і мононенасиченими сполуками в органічних, водно-органічних і водних середовищах. Останнє покладено в основу промислового хемосорбційного розділення вуглеводнів [67].



Ознакою початку реакції є виділення азоту, що розпочинається лише після введення в реакцію ненасиченої сполуки. За рахунок переносу електрона від Cu (I) до діазоній-катиону в комплексі (A) відбувається виділення азоту діазогрупи з утворенням радикалу Ar^\bullet і Cu (II). Встановлено, що за поляризуючої дії іона купруму катіон арендіазонію відновлюється до радикалу Ar^\bullet за одноелектронним механізмом [68].



Далі без виходу в об'єм середовища, радикал Ag^{\bullet} утворює з ненасиченою сполукою аранкільний радикал. Утворення таких радикалів зафіксоване методом ЕПР за допомогою спінових пасток [69,70]. Радикал, що утворився, при взаємодії з $Cu(An)_2$ в результаті переносу аніон-радикалу дає продукти аніонарилювання.

У випадку застосування як каталізатора солей феруму (II) реакція, очевидно, також відбувається за вище приведеною схемою, в якій має місце перехід $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$.

У роботі [14] показано, що аніонарилювання ненасичених сполук є прикладом хімічних коливальних реакцій з газовиділенням. Період такого колювання визначається переходом Cu (I) через стадію Cu (II) і знову в Cu (I). У випадку використання як каталізатора роданіду феруму (II) період хімічного колювання визначається часом переходу Fe (II) через стадію Fe (III) знову в Fe (II).

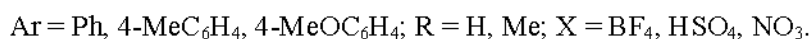
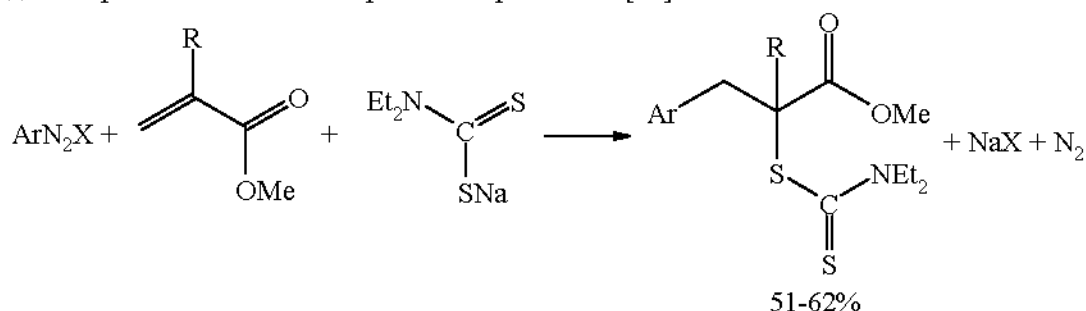
Некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами в присутності нуклеofilів та їх механізм

Необхідною умовою перебігу реакції аніонарилювання є наявність каталізатора – солей купруму або феруму [7]. Однак в окремих випадках реакція аніонарилювання може відбуватися й у відсутності купро- або ферокаталізу. Так, наприклад, тїоціанатоарилювання естерів акрилової та метакрилової кислот [11], стиролу [14], α -хлор- і α,β,β -трифлуорстиролів [33,34] відбувається як в каталітичних, так і некаталітичних умовах. Однак виходи продуктів тїоціанатоарилювання у відсутності каталізатора значно нижчі.

Таким чином, наявність каталізатора приводить до збільшення виходу цільових продуктів. У цих же самих умовах у відсутності каталізатора, наприклад, хлорарилювання зазначених мононенасичених сполук практично не відбувається. Виходячи з цих фактів, у роботі [71] було висунуте припущення, що одним з найбільш важливих факторів, який визначає перебіг реакції аніонарилювання у відсутності каталізатора, є збільшення нуклеофільності аніона.

З метою підтвердження висунутого припущення в роботі [72] вивчена взаємодія солей діазонію з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності N,N -діетилдїтіокарбамат-аніону, що є більш нуклеофільним, ніж родан-група.

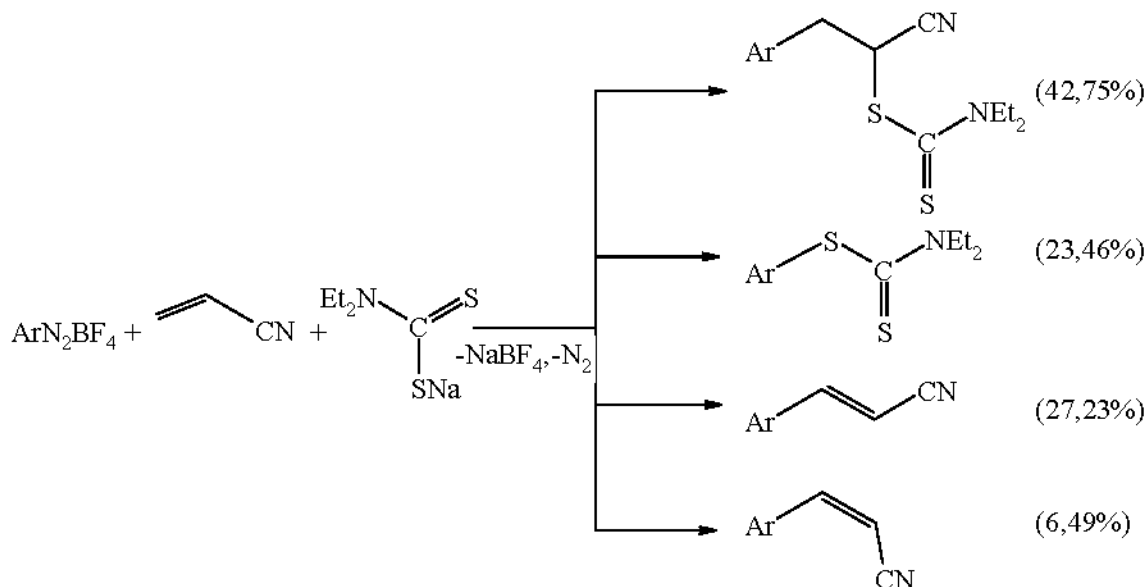
Встановлено, що тетрафлуороборати, сульфати і нітрати арендіазонію взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності солей N,N -діетилдїтіокарбаматної кислоти з утворенням 1- N,N -діетилдїтіокарбамато-1-метоксикарбоніл-2-арилетанів [72].



Реакція відбувається при $-50 \div -20^\circ C$ в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищі при співвідношенні кількостей солі діазонію і N,N -діетилдїтіокарбамату натрію 1:1.5. Слід зазначити, що N,N -діетилдїтіокарбаматоарилювання акрилатів відбувається практично однаково як у присутності, так і у відсутності каталізатора – солей Cu або Fe . Порядок введення реагентів у реакційне середовище не впливає на виходи цільових продуктів, однак у випадку застосування сульфатів і нітратів арендіазонію виходи сполук зменшуються на 25–30%.

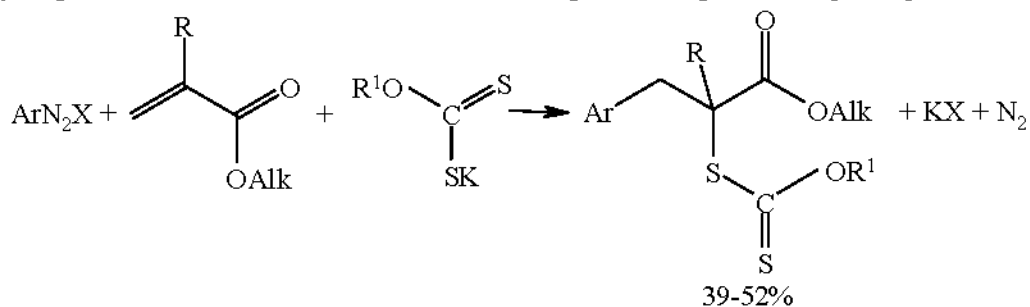
Значна різниця в нуклеофільності тїоціанатної і N,N -діетилдїтіокарбаматної груп, а також наявність неподільної пари електронів у другого атома сульфуру (α -атома), з'єднаного з нуклеофільним центром, імовірно, може слугувати поясненням того, що процес дїтіокарбаматоарилювання відбувається й у відсутності каталізатора.

З метою з'ясування впливу нітрильної групи, що знаходиться безпосередньо біля кратного зв'язку олефіну, на процес N,N -діетилдїтіокарбаматоарилювання в роботі [73] вивчений акрилонітрил. Встановлено, що тетрафлуороборат n -толілдіазонію взаємодіє з акрилонітрилом у присутності натрієвої солі N,N -діетилдїтіокарбаматної кислоти, на відміну від естерів акрилової та метакрилової кислот неоднозначно. Взаємодія тетрафлуороборатів арендіазонію з акрилонітрилом в каталітичних умовах у присутності солей N,N -діетилдїтіокарбаматної кислоти відбувається за схемою.



Таким чином, на прикладі N,N-діетилдитіокарбаматоарилування акрилонітрилу вперше показано, що реакції аніонарилювання й арилювання можуть проходити паралельно.

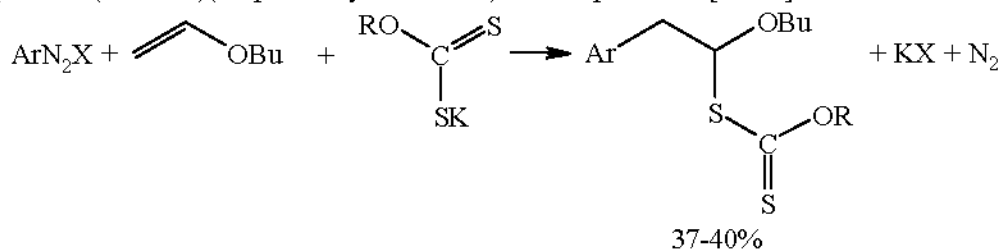
Одержані результати дозволили висунути припущення, що ароматичні солі діазонію повинні вступати в реакцію з ненасиченими сполуками в присутності інших аніоноідних груп, співставимих за ступенем нуклеофільності з N,N-діетилдитіокарбаматною групою також у відсутності катализатора. Для підтвердження висунутого припущення в роботі [74] вивчена взаємодія солей діазонію з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності ксантогенат-групи. Встановлено, що тетрафлуороборати, сульфати і нітрата арендіазонію взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:2) середовищах у присутності калієвих солей етил(ізобутил)ксантогенатних кислот відповідно з утворенням 1-алкілксантогенато-2-алкоксикарбоніл-2-арилетанів [74,75].



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄; Alk = Me, Et, Bu, Bu^t; R = H, Me; R¹ = Et, Bu^t; X = BF₄, HSO₄, NO₃.

Реакція відбувається при -55÷-25°C, оптимальне співвідношення солі діазонію і калієвих солей ксантогенатних кислот складає 1:1.5. Реакція супроводжується утворенням алкілксантогенатоаренів у кількості 10%.

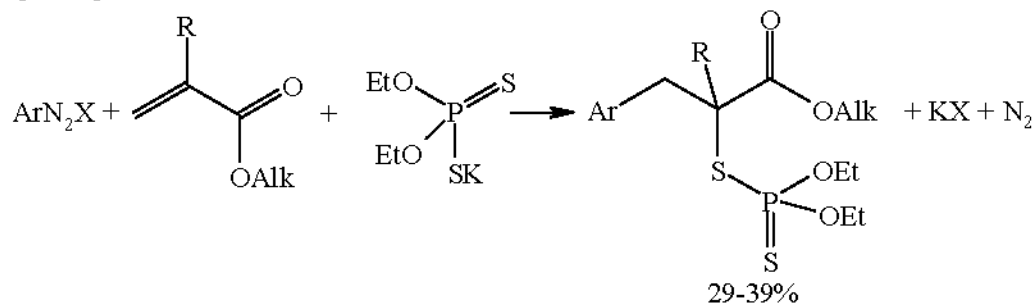
Хлор (бром, тиоціанато, ізотиоціанато)арилування вінілбутилового етеру відбувається тільки в присутності катализатора [30]. Певний інтерес в зв'язку з цим представляло дослідження взаємодії солей діазонію з вінілбутиловим етером у присутності більш сильного нуклеофілу в порівнянні з раніше вивченими. Показано, що тетрафлуороборати, сульфати і нітрата арендіазонію взаємодіють з вінілбутиловим етером у водно-ацетоновому (1:3) середовищі в присутності калієвих солей ксантогенатних кислот з утворенням (О-алкіл)(2-арил-1-бутоксетил)дитіокарбонатів [76,77].



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄; R = Et, Bu, Bu^t; X = BF₄, HSO₄, NO₃.

Реакція відбувається при $-25 \div -5^\circ\text{C}$ практично однаково як у присутності, так і у відсутності каталізатора. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію : вінілбутиловий етер : аніонічний реагент складає 1:1.1:1.2. Реакція супроводжується утворенням (О-алкіл)арилдитіокарбонатів.

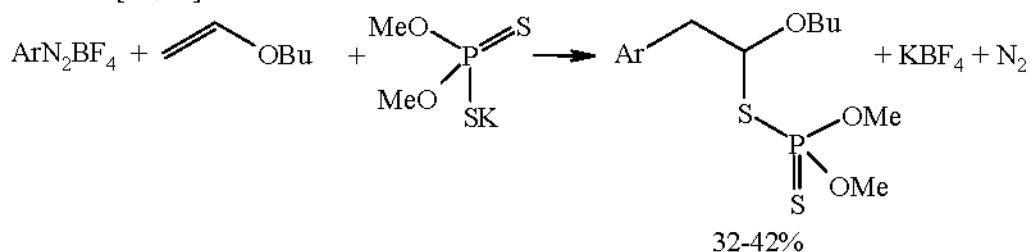
З метою розширення синтетичних можливостей реакції в ній досліджена О,О-діетилдитіофосфатна група. Встановлено, що ароматичні солі діазонію взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності О,О-діетилдитіофосфату калію з утворенням 1-(О,О-діетилдитіофосфато-1-алкоксикарбоніл)-2-арилетанів [78,79].



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4; \text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{Bu}^t$.

Реакція відбувається при $-20 \div -10^\circ\text{C}$. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію, ненасичена сполука, О,О-діетилдитіофосфат калію – складає 1:1.4:1.5.

У присутності калієвої солі О,О-диметилдитіофосфатної кислоти взаємодія тетрафлуороборатів арендіазонію з вінілбутиловим етером відбувається відповідно з утворенням О,О-диметилдитіофосфато-1-бутоксид-2-арилетанів [80,81].



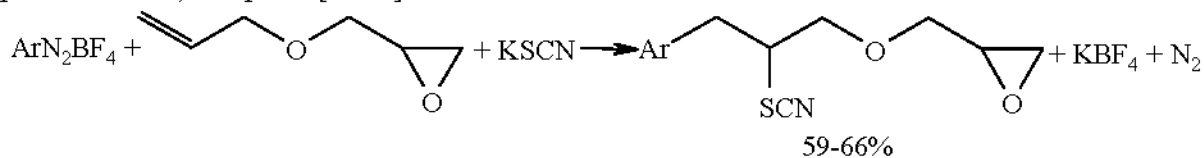
$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$.

Реакція відбувається при $-18 \div -5^\circ\text{C}$. Оптимальне співвідношення реагентів: сіль діазонію : ненасичена сполука : О,О-диметилдитіофосфат калію складає 1:1.2:1.2.

О,О-діалкілдитіофосфатоарилування акрилатів і вінілбутилового етеру відбувається однаково як у каталітичних, так і некаталітичних умовах.

Хлор(бром, тиоціанато)арилування хлористого і бромистого алілів відбувається тільки в каталітичних умовах [24]. В роботі [82] в реакції тиоціанатоарилування вивчений алілгліцидиловий етер – біфункціональна сполука, що містить в складі як алільний фрагмент, так і епоксидну групу.

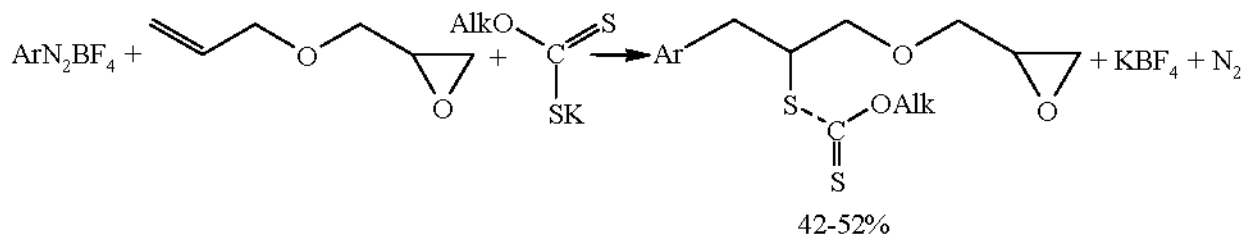
Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з даною сполукою в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:2) середовищах у присутності роданіду калію з утворенням (2-тіоціанато-3-арилпропоксиметил)оксиранів [82,83].



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-Me}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$.

Тиоціанатоарилування алілгліцидилового етеру відбувається при $-30 \div -25^\circ\text{C}$. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію : алілгліцидиловий етер : роданід калію складає 1:1.25:1.5. Реакція супроводжується побічним процесом – утворенням ізотіоціанатоаренів (15-18%).

Розвиваючи дослідження в даному напрямку, в роботі [84] встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють в ацетоновому, ацетонітрильному, водно-ацетоновому (1:2) середовищах з алілгліцидиловим етером у присутності калієвих солей ксантогенатних кислот з утворенням (2-О-алкілдитіокарбонато-3-арилпропоксиметил)оксиранів.

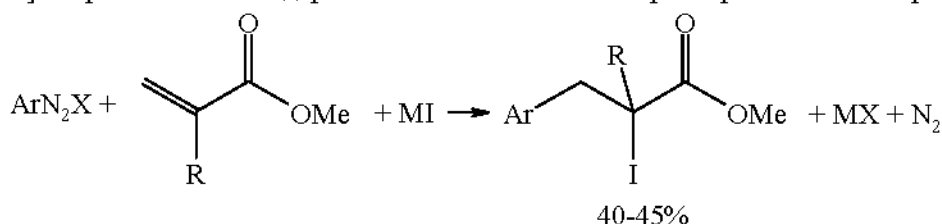


Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; Alk = Et, Bu, Bu¹.

Ксантогенатоарилування відбувається відповідно при -25÷-10⁰С. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію : алілгліцидиловий етер : аніоноідний реагент складає 1:1.2:1.5. Виходи продуктів тіоціанато- і алкілксантогенатоарилування алілгліцидилового етеру однакові в каталітичних і некаталітичних умовах.

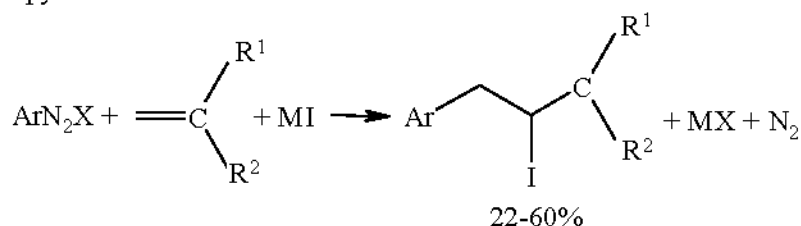
Таким чином, на відміну від бутокси-групи, введення гліцидильного радикалу в молекулу олефіну не впливає на регіонаправленість реакцій тіоціанато- і алкілксантогенатоарилування і прояв амбідентності родан-групою.

В роботі [85] вперше описано йодарилування метилових естерів акрилової і метакрилової кислот.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄; X = Cl, BF₄, HSO₄; R = H, Me; M = K, Na, NH₄.

Більш детально вивчене йодарилування естерів акрилової і метакрилової кислот та акрилонітрилу [86]. Встановлено, що ці сполуки взаємодіють з ароматичними солями діазонію і йодид-іонами з приєднанням арильного радикалу і йоду до подвійного зв'язку, причому арил приєднується до крайньої метиленової групи.



Ar = Ph, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R¹ = H, Me, Pr; R² = COOMe, COOBu, CN;
X = Cl, BF₄, HSO₄; M = K, Na, NH₄.

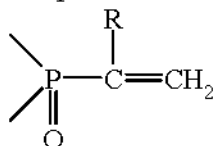
Оптимальне співвідношення реагентів діазосіль : ненасичена сполука : йодид складає 1.6:1:1.6. Реакція відбувається у водному середовищі та у різних органічних розчинниках (спирт, бензол, діоксан, ДМСО, ДМФА). На виходи йодарилетанів впливають будова субстрату, а також природа і положення замісника в ароматичному ядрі солі діазонію. Йодарилування акрилонітрилу відбувається більш інтенсивно, ніж йодарилування естерів акрилової кислоти. Виходи йодарилпохідних збільшуються при переході від метилових естерів акрилових кислот до бутилових і при введенні алкільних замісників у α-

положення, що, можливо пояснюється стійкістю інтермедіату $\text{Ar}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{R}^1)\text{C}(\text{O})\text{OAlk}$. Солі арендіазонію, що містять донорні замісники в *para*-положенні, дають більш високі виходи цільових продуктів у порівнянні з *орто*- і *мета*-ізомерами [87].

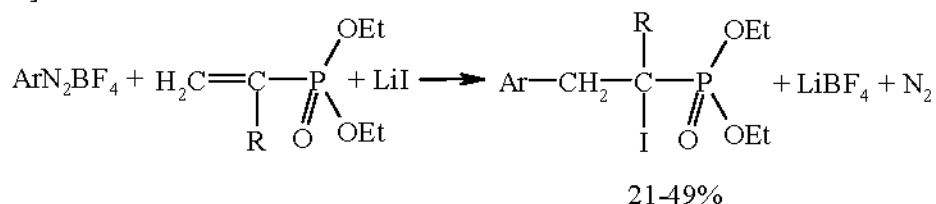
В усіх випадках поряд із продуктами йодарилування утворюються продукти йодування ароматичного ядра. Очевидно, обидві реакції починаються з відновлення діазокатіона йодид-аніоном до арильного радикалу, що згодом утворює арилийодид або аралкільний радикал. Радикальний механізм реакції підтверджується утворенням йодарилпохідних у присутності інших аніонів.

При обробці спиртовим лугом 1-йод-1-метоксикарбоніл(ціано)-2-арилалканів відбувається дегідройодування і гідроліз естерної групи з утворенням з високими виходами (48–90%) похідних коричної кислоти, що містять замісники в α-положенні і в ароматичному ядрі [86].

Вплив гетероатомних замісників на можливість входження подвійного зв'язку в реакцію йодарилування досліджено на прикладі вінільних похідних фосфору, що містять фрагмент

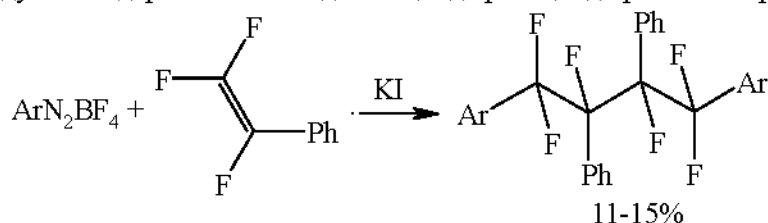


Показано, що тетрафлуороборати арендіазонію реагують з етиловими естерами вінілфосфонової та 2-пропенілфосфонової кислот у присутності йодиду літію аналогічно естерам акрилової кислоти і акрилонітрилу [87].



Ar = Ph, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R = H, Me.

В реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з α,β,β-трифлуорстиролом у присутності йодиду калію замість очікуваних продуктів йодарилування виділені 1,4-діарил-2,3-дифенілгексафлуорбутани [88].

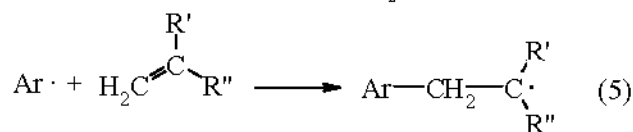
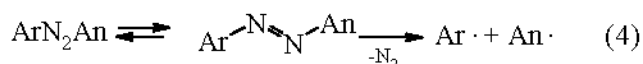
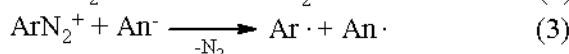
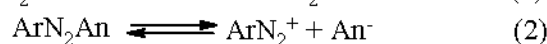
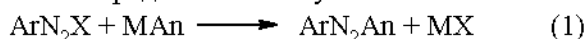


Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄.

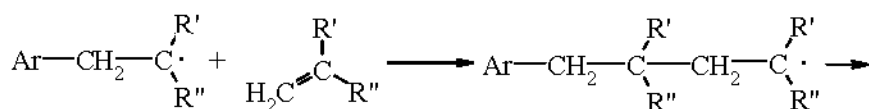
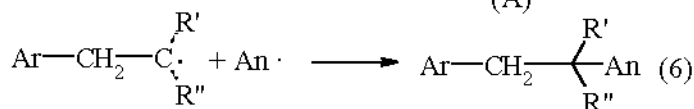
У цій реакції утворюються винятково тільки *мезо*-ізомери тетраарилперфлуорбутанів, що дозволяє стверджувати, що реакція відбувається за радикальним механізмом з утворенням проміжних радикалів

структури PhCFCF_2Ar з наступною їх димеризацією, що узгоджується з даними роботи [89].

Ймовірну схему механізму некаталізованої взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності сильних нуклеofilів можна представити наступним чином:



(A)



У розчинниках, що не викликають дисоціацію на стадії (1) відбувається обмінна реакція між аніоном солі діазонію і зовнішнім аніоном. У воді або водно-ацетоновому середовищі сіль діазонію дисоціює за схемою (2).

У присутності таких сильних нуклеofilів, як родан, N,N-діетилдитіокарбонат, етил(бутил, ізобутил)ксантогенат, O,O-діалкілдитіофосфат-групи відбувається одноелектронний перехід від них на катіон арендіазонію з утворенням арильного радикалу (реакція 3). В нейтральному або лужному середовищі сіль діазонію переходить в азосполуку, що далі розкладається з виділенням азоту й утворенням вільних радикалів (реакція 4).

Далі генеровані арильні радикали взаємодіють з ненасиченими сполуками з утворенням арапкільних радикалів (реакція 5), що зафіксовано методом ЕПР [69,70]. Надалі напрямок реакції визначається стабільністю цих радикалів. Якщо радикал (А) стабільний, то відбувається процес аніонарилювання ненасичених сполук (реакція 6). Якщо він нестабільний, то відбуваються реакції (7,8) які приводять до утворення функціалізованих похідних бензолу типу ArAn і смолоподібних полімерних речовин [90-92]. Утворення похідних типу ArAn є побічним процесом реакції аніонарилювання олефінів, що є основним у відсутності останніх [90,93-97].

На завершення слід зазначити, що для органічного синтезу становить безсумнівний інтерес подальше розширення кола використаних у реакції аніонарилювання ненасичених сполук, солей діазонію, особливо на основі гетероциклічних амінів і діамінів ароматичного ряду, а також невивчених до цього часу в ній нуклеofilів, з метою розробки ефективних методик одержання важкодоступних жирноароматичних синтонів, що містять декілька реакційних центрів. Важливим аспектом залишається удосконалення методик реакцій аніонарилювання з метою зведення до мінімуму конкуруючих процесів.

РЕЗЮМЕ

Представлено огляд каталітичних і некаталітичних реакцій ароматичних солей діазонію з алкенами в присутності нуклеofilів і розглянуто їх імовірні механізми.

РЕЗЮМЕ

Дан обзор каталитических и некаталитических реакций ароматических солей диазония с алкенами в присутствии нуклеофилов и рассмотрены их вероятные механизмы.

SUMMARY

The review of catalytic and uncatalytic reactions of aromatic diazonium salts with alkenes in the presence of nucleophiles and their probable mechanisms is represented.

ЛІТЕРАТУРА

1. Meerwein H., Bücher E., Emster K. Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β -ungesättigte carbonylverbindungen. // J. Prakt. Chem. - 1939. - В. 152. - S. 237-266.
2. Рондестведт Х.С. Арирование непредельных соединений солями диазония (реакция арирования Меервейна). // Органические реакции. - М.: Мир, 1965. - Т. 11. - С. 199-266.
3. Rondstvedt C.S. Arylation of Unsaturated Compounds by Diazonium Salts. [The Meerwein Arylation Reaction]. // Org. Reaction. N-Y-L. John Wiley and Sons. - 1976. - Vol. 247. - P. 224-259.
4. Домбровский А.В. Реакция Меервейна (галондарилирование и арирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями). // Реакции и методы исследования органических соединений. - М.: ГНТХЛ. - 1962. - С. 286-373.
5. Ганущак Н.И. Исследование каталитического взаимодействия 1,3-диенов с ароматическими солями диазония: Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.03. - Технологический институт им. Ленсовета. - Л. - 1973. - 352 с.
6. Домбровский А.В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна. // Усп. химии. - 1984. - Т. 53. - Вып. 10. - С. 1625-1645.
7. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов // Усп. химии. - 1994. - Т.63. - С.269-279.
8. Ганущак М.І., Гришук Б.Д., Баранов В.О., Шило Т.А., Немеш В.Г. Каталітичне аніонарилювання ненасичених сполук борофторидами, сульфатами і нітратами арилдіазонію. //Укр. хім. журн. - 1977. - Т. 43. - № 12. - С. 1299-1303.
9. Ганущак Н.И. Реакция Меервейна как частный случай каталитического взаимодействия солей диазония с непредельными соединениями. // Вест. Львов. у-та. Серия: химия. - 1980. - Вып. 22. - С. 53-57.
10. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие солей диазония с непредельными соединениями в присутствии роданидов //Тез. докл. V Всесоюзного симпозиума по органическому синтезу "Новые методы и реагенты в тонком органическом синтезе".- Москва (декабрь 1988).- С. 30,31.
11. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование эфиров акриловой и метакриловой кислот //Ж. общ. химии.- 1989.- Т. 59. -Вып. 8. С. 1868-1872.
12. Гришук Б.Д., Проданчук Н.Г., Горбовой П.М., Синченко В.Г. Синтез и противомикробные свойства 1-тиоцианато-1-алкоксикарбонил-2-арилэтанов //Хим.-фарм. журнал.- 1990.- Т. 24.- Вып. 2.- С. 139, 140.

13. Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Ганушак М.І. Каталітичне і некаталітичне аніонарилювання мононенасичених та дієнових сполук //Тез. доп. XVI Укр. конф. з орг. хім. Пленарна доповідь.- Тернопіль. - 1992.- С. 244.
14. Гришук Б.Д. Автореф. ... докт. хім. наук. Львів, 1995.- 40 с.
15. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганушак Н.И. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щёлочных металлов и аммония //Ж. общ. химии.- 1993.- Т. 63.- Вып. 10.- С. 2335-2341.
16. Найдан В.М., Найдан Г.Д. Родангруппа в реакции Меервейна. //Журн. орг. химии. - 1974. - Т. 10. - Вып. 3. - С. 664,665.
17. Обушак Н.Д. Тиоцианатоарилрование этилового эфира fumarовой кислоты // Ж. орг. химии. - 1998. - Т.34. - Вып. 10. - С.1576-1577.
18. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. Этилксантогенатогруппа в реакции Меервейна // Журн. орг. химии. - 1978. - Т. 14. - Вып. 9. - С. 2010,2011.
19. Найдан В.М., Найдан Г.Д. О,О-Диэтилдитиофосфатогруппа в реакции Меервейна // Журн. общ. химии. - 1978. - Т. 48. - Вып. 12. - С. 2787,2788.
20. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганушак Н.И. Тиоцианатоарилрование хлористого винила и хлористого винилидена. //Ж. общ. химии. - 1991. - Т. 61. - Вып. 11. - С. 2583-2588.
21. Гришук Б.Д., Проданчук Н.Г., Синченко В.Г., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства 1-тиоцианато-1-хлор- и 1-тиоцианато-1,1-дихлор-2-арилэтанов. //Хим.-фарм. журнал. -1991.- № 12.- С. 47, 48.
22. Гришук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Гармидер В.Л., Ганушак Н.И. Тиоцианато-, бром- и хлорарилрование трихлорэтилена. //Ж. общ. химии. - 1994. - Т. 64. - Вып. 8. - С. 1294-1297.
23. Гришук Б.Д., Синченко В.Г., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Шандрук Р.Н., Кулага О.Е. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства 1-тиоцианато(бром, хлор)-1,1,2-трихлор-2-арилэтанов. //Хим.-фарм. журнал. - 1995. - № 6. - С. 33-36.
24. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганушак Н.И., Бруш Д.М., Кудрик Е.Я. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллилов. // Ж. общ. химии.- 1993.- Т. 63. Вып. 7. - С. 1655-1658.
25. Гришук Б.Д., Синченко В.Г., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез и противомикробные свойства 2-тиоцианато-, изотиоцианато- и галогенпроизводных 1-арилпропанов. //Хим.-фарм. журнал. - 1994.- № 9. - С. 39-41.
26. Обушак Н.Д., Ганушак Н.И., Карпьяк В.В., Роговик М.П. Тиоцианатоарилрование аллильных соединений. // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63. - Вып. 8. - С. 1823-1827.
27. Гришук Б.Д., Загрчук Г.Я., Горбовой П.М., Барановский В.С. Реакции тетрафтороборатов аренидиазония с иодистым аллилом в присутствии роданида // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - Вып. 6. - С. 995-998.
28. Обушак Н.Д., Карпьяк В.В., Ганушак Н.И. Взаимодействие аллилхлорида и аллилацетата с хлоридами арилдиазония. // Вест. Львов. у-та. Серия: химия. - 1987. - Вып. 28. - С. 71-73.
29. Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Кудрик Е.Я. О-Бутил(ізобутил)дитіокарбаматоариллювання алілізотіоціанату // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хім. - 1997. - Вып. 1. - С. 29-32.
30. Гришук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Ганушак Н.И., Загрчук Г.Я., Каспрук Б.И. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с винилбутиловым эфиром в присутствии хлоридов, бромидов, роданидов щёлочных металлов и аммония. //Ж. общ. химии. - 1996.- Т. 66.- Вып. 4.- С. 639-642.
31. Гришук Б.Д., Власык Л.И., Блиндер А.В., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М. Синтез и противомикробные свойства 1-хлор(бром, тиоцианато)-1-бутоксид-2-арилэтанов. //Хим.-фарм. журнал. - 1996.- Т.30. - № 10.- С. 25-27.
32. Горбовой П.М., Загрчук Г.Я., Барановский В.С., Недоля Н.А., Гришук Б.Д. Взаимодействие тетрафтороборатов аренидиазония с винилоксиэтиловым эфиром глицидола в присутствии тиоцианато-группы // Журн. общ. химии. - 2000. - Т. 70. - Вып. 11. - С. 1872-1875.
33. Обушак Н.Д., Ганушак Н.И., Билая Е.Е., Гришук Б.Д. Особенности тиоцианатоарилрования галондестиролов //Тез. докл. XV Укр. респ. конф. по орг. химии. - Ужгород. - 1986. - С. 271.
34. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганушак Н.И. О взаимодействии α -хлорстирола с тетрафтороборатом 4-нитрофенилдиазонием в присутствии тиоцианата калия. //Вестник Львовского университета. Физико-химия полимеров и реакционная способность органических соединений. Серия химическая. Вып. 30. - 1989. - С. 74-78.
35. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганушак Н.И. Тиоцианатоарилрование α,β,β -трифторстирола. //Ж. орг. химии. - 1997. - Т. 33. - Вып. 7. - С. 1068-1071.
36. Grishchuk B.D., Gorbovyi P.M., Baranovsky V.S., Ganushchak M.I. Reactions of aromatic diazonium salts with nucleophiles in the presence of unsaturated compounds // The abstract book of Second Conference on multicomponent reactions, combinatorial and related chemistry, MCR 2003. Genova, 2003. - P. 133.
37. Горбовой П.М., Барановский В.С., Ковальский Я.П., Гришук Б.Д. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с 1,4-бис(акрилоилокси)бутаном в присутствии роданид-аниона // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72. Вып. 8. - С. 1311-1314.
38. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ковальский Я.П., Ганушак Н.И. Тиоцианатоарилрование диакрилата диэтиленгликоля // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72, Вып. 9. - С. 1497-1500.

39. Гришук Б.Д., Климнюк С.И., Барановский В.С., Бойчак О.В., Горбовой П.М. Синтез и противомикробные свойства 4-(2-тиоцианато-3-арилпропионилокси)бутиловых эфиров акриловой кислоты // Хим.-фарм. журнал. - 2001. - Т. 35. - №7. - С. 26,27.
40. Гришук Б.Д., Климнюк С.И., Барановский В.С., Бойчак О.В., Горбовой П.М. Синтез и противомикробные свойства 2-[2-(2-тиоцианато-3-арилпропионилокси)этокси]этиловых эфиров акриловой кислоты // Хим.-фарм. журнал. - 2001. - Т. 35. - №9. - С. 33,34.
41. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М., Дроздова Е.Л. Синтез моно- і бітіоціанатоарильованих похідних діакрилатів гліколів реакцією аніонаришювання // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2001.- Вип. 5. - С. 3-9.
42. Horbovy P., Baranovsky V., Grishchuk V. The investigation of thiocyanatoarylation of butandiol-1,4 diacrylate by HPLC // The abstract book of the 8th International Symposium on Separation Sciences. - Torun' (Poland). - 2002. - P. 227.
43. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М. Синтез продуктів змішаного аніонаришювання діакрилатів гліколів // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2004. - Вип. 8. - С. 19-23.
44. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с N,N-метиленбисакриламидом в присутствии тиоцианат-аниона // Журн. общ. химии. - 2003. - Т. 73, Вып. 6. - С. 1011-1014.
45. Гришук Б.Д., Власик Л.И., Барановский В.С., Блиндер А.В., Горбовой П.М. Синтез и антимикробная активность [3-арил-2-тиоцианато-пропиониламино)метил]-2-акриламидов и N,N-метилен-бис(2-тиоцианато-3-арилпропионамидов) // Хим.-фарм. журнал. - 2002. - Т. 36. - Вып. 2. - С. 30-32.
46. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арендиазоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид-аниона. //Ж. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - Вып. 2. - С. 283-285.
47. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Климнюк С.И., Горбовой П.М., Кравченко М.П. Синтез и антимикробные свойства N-аллил-3-арил-2-тиоцианатопропионамидов // Хим.-фарм. журнал. - 1999. - Т. 33. - Вып. 3. - С. 30,31.
48. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // Журн. общ. химии. - 2000. - Т.70 - Вып. 5. - С. 809-814.
49. Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Більчук Л.П., Марушій О.-Л.Б., Гришук Б.Д. Дослідження реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з діалілоксидом і діалілсульфідом методами ГЧ, УФ-спектроскопії та високоефективної рідинної хроматографії. //Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє (Щорічник). - Тернопіль. - 1999. - С. 279-285.
50. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование диаллиловых эфиров фталевой и изофталевой кислот // Журн. общ. химии. - 2003. - Т. 73, Вып. 8. - С. 1342-1345.
51. Горбовой П.М., Барановский В.С., Гришук Б.Д., Блиндер А.В., Власик Л.И. Синтез и антимикробные свойства моноаддуктов тиоцианатоарилрования диаллиловых эфиров фталевой и изофталевой кислот // Хим.-фарм. журнал. - 2002. - Т. 36. - Вып. 3. - С. 20-22.
52. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Ковальський Я.П., Горбовий П.М. Тіоціанатоарильовання моноалілового етеру гліцерину і діалілового етеру 1,1,1-триметилпропану // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2003. - Вип. 7. - С. 3-7.
53. Найдан В.М., Найдан Г.Д. Диазореакции с непредельными соединениями. II. Анионарилсульфонирование стирола. //Ж.общ.химии. - 1980. - Т. 50. - Вып. 11. - С. 2611-2615.
54. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Домбровский А.В. Роданарилрование и родансульфоарилрование некоторых замещённых этилена. //Ж. общ. химии. - 1979. - Т. 49. - Вып. 8. - С. 1829, 1830.
55. Гришук Б.Д. Реакції бісдіазотованих солей ароматичних мостикових діамінів з алкенами і алкадієнами в присутності хлорид-аніону // Наукове видання - препринт. - 1993. - Київ НМК ВО. - 24 с.
56. Гришук Б.Д. Взаимодействие тетрафторобората бифенил-4,4'-бисдиазония и его производных с монопредельными соединениями в присутствии хлорида натрия и некоторые превращения продуктов реакции. // Деп. в Укр. НИИНТИ. - Киев. - 19.03.93. - №578-Ук-933. - 16 с.
57. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Федорович И.С. Взаимодействие акрилатов с 4,4'-тетразонийдиарилами и О,О-диалкилдитиофосфатами калия // Укр. хим. журн. - 1987. - Т. 53. - №9. - С. 970-972.
58. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Лясюк А.И., Пильо С.Г., Демчук О.М., Мазяр Л.П. О взаимодействии солей м-фениленбисдиазония с непредельными соединениями. // Журн. орг. химии. - 1997. - Т. 33. - Вып. 4. - С. 490-493.
59. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Ганущак Н.И. О механизме каталитических реакций ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов // Тез. докл. VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций». Москва, 2002. - Т. 2. - С. 105.
60. Казыцына Л.А., Реутов О.А., Бучковский З.Ф. Двойные диазониевые соли хлоридов двухвалентных кобальта и меди // Журн. общ. химии. - 1961. - Т. 31. - №9. - С. 2943-2950.
61. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Ляхович М.Б. Тетрахлоркупрат 1-нафтилдиазония - новый арилирующий агент. // Журн. орг. химии. - 1991. - Т. 27. - Вып. 8. - С. 1757-1761.
62. Ляхович М.Б., Федорович І.С., Обушак М.Д., Ганущак М.І. Тетрахлоркупрати біфенілтетразонію в реакціях хлордєдїазоніювання // Вісник Львівського університету. Сер. хім. - 1992. - Вип. 32. - С. 113-116.

63. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И. Комплексы хлорида меди (II) с 4,4'-бисдиазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями. // Журн. орг. химии. - 1996. - Т. 32. - Вып. 10. - С. 1522-1527.
64. Ляхович М.Б. Тетрахлорокупраты (II) арендизония в реакции хлорариплования ненасыщенных сполук: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03. - Львів, 1997. - 151 с.
65. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И. 1-Антрахинондиазоний тетрахлокоупрат (II) и его дедиазонирование // Журн. орг. химии. - 1997. - Т. 33. - Вып. 3. - С. 392-394.
66. Mykola D. Obushak, Mykhaylo B. Lyakhovych, Mykola I. Ganushchak. Arendiazonium Tetrachlorocuprates (II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer Reaction. // Tetrahedron Lett. - 1998. - V. 39. - P. 9567-9570.
67. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. - Л.: Химия. - 1987. - С. 115-128.
68. Ковальчук Е.П., Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Крупяк И.Н. Электрохимноминисценция при электролизе ароматических солей диазония. // Укр. хим. журн. - 1983. - Т. 49. - № 2. - С. 161-164.
69. Ляхович М.Б., Гасанов Р.Г., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Тодрес З.В. Фиксация методом ЭПР жирноароматических радикалов в реакции хлорариплования // Изв. АН СССР. - Сер. хим. - 1991. - № 5. - С. 1214-1216.
70. Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Барановський В.С. Дослідження реакції тетрафтороборату фенілдіазонію з акриламідом в присутності роданіду калію методом ЕПР. // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє. Щорічник. м. Тернопіль, 1998, с.252-256.
71. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Свицерская Л.П., Ганущак Н.И. Дитиокарбаматоариплование непредельных соединений. // Тез. докл. XVII Всесоюзной конференции "Синтез и реакционная способность органических соединений серы". Тбилиси. - 1989. - С. 163.
72. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Свицерская Л.П., Дячук А.А., Тихонов В.П., Ганущак Н.И.. Некатализируемое взаимодействие солей диазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот в присутствии солей N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты // Журн. общ. химии. - 1990. - Т. 60. - Вып. 2. - С. 432-436.
73. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с акрилонитрилом в присутствии солей N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты. // Укр. хим. ж. - 1995. - Т. 61. - № 5. - С. 14-16.
74. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. Взаимодействие ароматических солей диазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот в присутствии калиевых солей ксантогеновых кислот. // Ж. общ. химии. - 1996. - Т. 66. - Вып. 4. - С. 635-638.
75. Гришук Б.Д., Власик В.И., Блиндер А.В., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез и противомикробные свойства эфиров 2-алкил-3-арил-2-(О-алкилдитиокарбонато)пропионової кислоти. // Хим.-фарм. журнал. - 1996. - Т. 30. - № 11. - С. 46-48.
76. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. Взаимодействие ароматических солей диазония с винилбутиловым эфиром в присутствии калиевых солей ксантогеновых кислот. // Ж. общ. химии. - 1996. - Т. 66. - Вып. 9. - С. 1522-1525.
77. Гришук Б.Д., Власик В.И., Блиндер А.В., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез и противомикробные свойства 1-О-алкилдитиокарбонато-1-бутоксид-2-арилэтанов. // Хим.-фарм. журнал. - 1996. - Т. 30. - № 11. - С. 49-51.
78. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И., Каспрук Б.И. Реакции ароматических солей диазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот в присутствии О,О-диэтилдитиофосфатной группы. // Ж. общ. химии. - 1997. - Т. 67. - Вып. 3. - С. 387-390.
79. Гришук Б.Д., Власик В.И., Блиндер А.В., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез и противомикробные свойства 1-(О,О-диэтилдитиофосфато)-1-алкоксикарбонил-2-фенилэтанов. // Хим.-фарм. журнал. - 1998. - Т. 32. - № 1. - С. 34,35.
80. Гришук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Аврашкова Т.В. О,О-Диметилдитиофосфатоариплование винилбутилового эфира. // Ж. общ. химии. - 1997. - Т. 67. - Вып. 10. - С. 1654-1656.
81. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Власик Л.И., Блиндер А.В., Кудрик Е.Я. Синтез, антибактериальные и противогрибковые свойства 1-(О,О-диэтилдитиофосфато)-1-бутоксид-2-арилэтанов. // Хим.-фарм. журнал. - 1997. - Т. 31. - № 11. - С. 37,38.
82. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендизония с аллилглицидиловым эфиром в присутствии роданид-иона // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - Вып. 6. - С. 999-1001.
83. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Власик Л.И., Горбовой П.М., Блиндер А.В. Синтез, антибактериальные и антигрибковые свойства (2-тиоцианато-3-арилпропоксиметил)оксиранов // Хим.-фарм. журнал. - 1999. - Т. 33. - Вып. 1. - С. 22,23.
84. Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Гришук Б.Д. Реакции арендизонийтетрафтороборатов с аллилглицидиловым эфиром в присутствии хлорида натрия и калиевых солей ксантогеновых кислот. // Ж. общ. химии. - 1998. - Т. 68. - Вып. 7. - С. 1186-1188.
85. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Полишук О.П. Иодариплование непредельных соединений. // Журн. орг. химии. - 1984. - Т. 20. - Вып. 3. - С. 654,655.
86. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Полишук О.П. Иодариплование акрилонитрила и эфиров акриловых кислот солями арилдиазония. // Журн. орг. химии. - 1986. - Т. 22. - Вып. 4. - С. 2554-2558.

87. Полишук О.П. Иодарилрование непредельных соединений: Автореф. ... дис. канд. хим. наук: 02.00.03 /Львов, 1988. - 16 с.
88. Ганущак Н.И., Билая Е.Е., Обушак Н.Д. Взаимодействие α,β,β -трифторстирола с тетрафторборатами арилдiazония в присутствии иодида калия // *Ж. общ. химии.* - 1990. - Т. 60. Вып. 2. - С. 403-405.
89. Тодрес З.В. // *Итоги науки и техники. Органическая химия.* М.: ВИНТИ, 1984. - Т.4. - С.156.
90. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Реакции арилдiazоний тетрафторборатов с солями неорганических и органических кислот // *Журн. общ. химии.* - 1999. - Т. 69. - Вып. 8. - С. 1349-1353.
91. Ганущак Н.И., Голик В.Д., Мигайчук И.В. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими diaзосоединениями. XL. О роли солей меди в реакции хлорарилрования сопряженных диенов. // *Журн. орган. химии.* - 1972. - Т.8. - Вып.11. - С. 2356-2361.
92. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Ковальчук Е.П., Трифонова Г.В. Электрохимическое восстановление хлоридов арилдiazония в присутствии непредельных соединений. // *Ж. общ. химии.* - 1984. - Т. 54. - Вып. 10. - С. 2334-2337.
93. Kochi J. K. The Mechanismus of the Sandmeyer and Meerwein Reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1957. - Vol. 79. - P. 2942-2948.
94. Dickerman S.C., DeSouza D.J., Jacobson N. The Role of Copper Chlorides in the Sandmeyer and Meerwein Reactions. // *J. Org. Chem.* - 1969. - No. 3. - P. 710-713.
95. Kumar R., Singh P.R. Radical Mechanism of Aromatic Nucleophilic Substitution. // *Tetrahedron Lett.* - 1972. - No. 7. - P. 613-616.
96. Opgenorth H.-J., Ruchardt Ch. Reaction aromatischer Diazoniumsalze mit Nitritonen. // *Liebigs Ann. Chem.* - 1974. - Nr. 10. - S. 1333-1347.
97. Singh P.R., Kumar R., Khanna R.K. Radical Nucleophilic Substitution Mechanism in the Reaction of Arendiazonium Cations with Nitrite Ion. // *Tetrahedron Lett.* - 1982. - Vol. 23. - No. 49. - P. 5191-5194.

Поступило до Редакції 9.02.2005 р.

**В.С. Барановський, Г.М. Тулайдан, Р.В. Симчак,
Л.П. Капраль, П.М. Горбовий, Б.Д. Гришук**

УДК 547.53:311.37

РЕАКЦІЇ АРЕНДІАЗОНІЙ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ З АЛІЛОВИМ ЕСТЕРОМ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ПРИСУТНОСТІ РОДАНІД-АНІОНІВ

Раніше в реакції тiоціанатоарилування досліджено ряд біненасичених сполук з двома однаковими подвійними зв'язками [1]. Так, діакрилати гліколів [2,3] та N,N-метиленбісакриламід [4] в умовах цієї реакції утворюють моноаніонарильовані похідні, взаємодією яких з тетрафлуорборатами арендіазонію в присутності роданідів одержані бісдукти тiоціанатоарилування [2-5]. Тiоціанатоарилування діалільних систем (діалілоксид [6], діалілсульфід [7], діалілові естери фталевої та ізофталевої кислот [8], діаліловий етер 1,1,1-триметилпропану [9]) відбувається з утворенням виключно моноадуктів, незважаючи на введення багатократних надлишків арилуючого та аніоноідного реагентів.

На прикладі N-алілакриламиду [10] вперше досліджено тiоціанатоарилування біненасичених сполук з ізольованими кратними зв'язками різних фрагментів і встановлено, що даний процес обмежується лише подвійним зв'язком акриламідного фрагменту.

Метою даного дослідження є вивчення в реакції тiоціанатоарилування алілового естеру метакрилової кислоти.

Встановлено, що тетрафлуорборати арендіазонію взаємодіють з аліловим естером метакрилової кислоти (алілметакрилатом) в присутності роданід-аніонів та каталітичних кількостей солей купруму (II) у водно-ацетоновому (1:4) середовищі з утворенням алілових естерів 2-тiоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-5) за схемою:

