

167. Демидчук Б. А. Получение 1,3-диарил-1*H*-1,2,4-триазол-5-карбальдегидов и их производных на основе хлоральамидов / Б. А. Демидчук, В. С. Броварец, Б. С. Драч // Журн. орган. та фарм. хімії. – 2007. – Т.5, № 3. – С. 12–15.
168. Взаимодействие 1-арил-1,3,4,4-тетрахлоро-2-аза-1,3-бутадиенов с аминоксолами / Б. А. Демидчук, В. С. Броварец, А. Н. Чернега, Дж. А. К. Ховард, А. Н. Василенко, А. В. Туров, Б. С. Драч // Журн. общей химии. – 2007. – Т.77, № 3. – С. 510–517.
169. Синтез конденсованих похідних 6*H*-1,3,5-триазепіну за допомогою хлоровмісних 2-аза-1,3-дієнів / Б. А. Демидчук, В. С. Броварець, О. М. Чернега, Б. С. Драч // Доп. НАН України. – 2005. – № 12. – С. 137–140.
170. Різні напрямки циклоконденсації 2-амінобензімідазолу та 2-(2-аміноетил)бензімідазолу з хлоровмісними 2-аза-1,3-дієнами / Б. А. Демидчук, В. С. Броварець, М. Й. Поволоцький, Е. Б. Русанов, Б. С. Драч // Доп. НАН України. – 2006. – № 6. – С. 134–137.
171. Regioselective Annulation of Seven-, Eight-, and Nine-Membered Azaheterocycles to Benzimidazole Starting from Chloro-Substituted 2-Aza-1,3-dienes / B. A. Demydchuk, A. A. Gakh, V. S. Brovarets, A. N. Chernega, B. S. Drach // Synthesis. – 2006. – № 14. – P. 2323–2326.

*Поступило до редакції 26.10.2009 р.*

**В. С. Барановський, В. М. Яцюк, Б. Д. Грищук**  
**Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка**

УДК 547.53:311.37

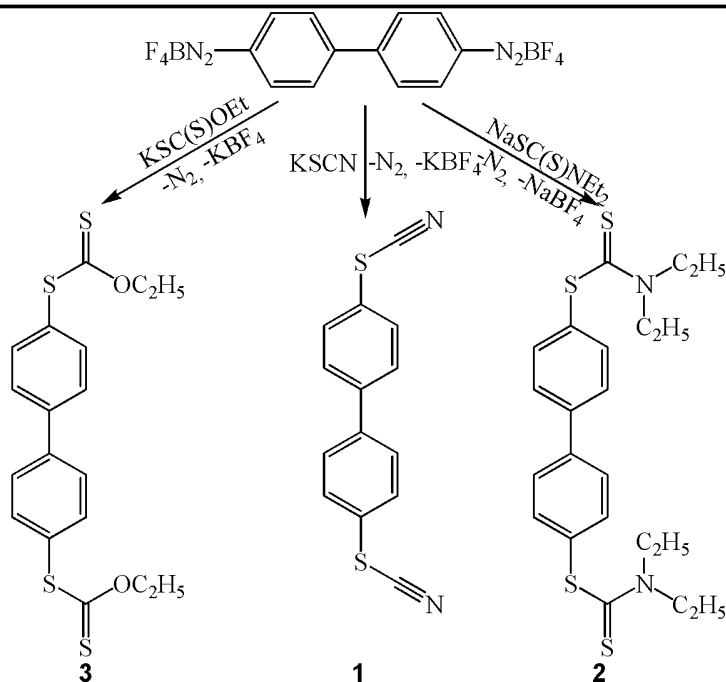
## **ДЕДІАЗОНІЮВАННЯ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТУ 4,4'-ДИФЕНІЛТЕТРАЗОНІУ У ПРИСУТНОСТІ СУЛЬФУРОВМІСНИХ НУКЛЕОФІЛІВ**

Реакція Гаттермана-Зандмейєра виявилась цінним синтетичним методом для введення різних замісників у ароматичне ядро шляхом заміни діазогрупи на відповідні функціональні групи [1]. В результаті систематичного дослідження різних нуклеофільних реагентів в реакціях дедіазоніювання ароматичних солей діазонію на прикладі тетрафлуороборату фенілдіазонію та його похідних встановлено, що дана реакція є частковим випадком більш загальної реакції ароматичних солей діазонію з солями неорганічних і органічних кислот [2].

В роботі [3] показано, що взаємодія хлоридів арилдіазонію на основі бензидину та його аналогів (діамінодифенілметану, діамінодифенілоксиду, діамінодифенілсульфіду) з мононенасиченими та дієновими сполуками приводить до утворення цільових продуктів хлороарилування за участю однієї або двох діазогруп, а як побічні, в усіх випадках, одержуються відповідні арилгалогеніди – продукти реакції Зандмейєра. За відсутності ж ненасичених сполук, в умовах каталізу хлоридами купруму, дедіазоніюванням 4,4'-тетразонійдифенілхлориду або 4,4'-тетразонійдифенілтетрафлуороборату у присутності хлориду натрію можна одержати тільки згадані продукти реакції Зандмейєра.

Дані щодо введення в реакцію аніонарилювання бісдіазонієвих солей у присутності інших нуклеофільних реагентів у літературі практично відсутні [4]. На даний час є лише одна публікація [5], в якій наводять дані щодо діалкілдитіофосфатоарилування метилакрилату та метилметакрилату 4,4'-тетразонійдіарилтетрафлуороборатами в присутності калієвих солей діалкілдитіофосфатних кислот, яке проходить з утворенням бісаніонарильованих адуктів і побічних продуктів – 4,4'-ди(О,О-діалкілдитіофосфато)дифенілів [5].

З метою вивчення нових сульфуровмісних аніоноідних реагентів в реакції Зандмейєра нами досліджено каталітичне і некаталітичне дедіазоніювання 4,4'-тетразонійдифенілтетрафлуороборату у присутності роданід-, О-етилдитіокарбонат- та N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів. Встановлено, що основними продуктами даних реакцій є відповідні 4,4'-дитіоціанато(О-етилдитіокарбонато, N,N-діетилдитіокарбамато)дифеніли (1-3).



Реакції проводили у водно-ацетоновому (1:2) середовищі, як катализатор використовували тетрафлуороборат або ацетат купруму (II). Співвідношення кількостей солі діазонію і аніонідного реагенту – 1:2, що відповідає стехіометричному співвідношенню з врахуванням наявності в діазонієвому компоненті двох діазогруп. Сіль діазонію в реакційне середовище вводили останньою і фіксували мінімальну температуру виділення азоту, яку підтримували до повного завершення процесу. Температурний режим реакцій і виходи цільових продуктів представлені в табл. 1.

Таблиця 1

**Умови проведення реакцій і виходи цільових продуктів дедіазоніювання 4,4'-тетразонійдифенілтетрафлуороборату в присутності сульфуровмісних аніонідних реагентів**

Аніонідний реагент	Каталітичні умови	Температура реакції	Вихід продукту, %
KSCN	–	0 <sup>0</sup> C	44
	+	–15 <sup>0</sup> C	67
NaSC(S)NEt <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	–	–15 <sup>0</sup> C	76
	+	–20 <sup>0</sup> C	62
KSC(S)OEt	–	–20 <sup>0</sup> C	86
	+	–25 <sup>0</sup> C	70

Фізико-хімічні константи та дані елементного аналізу 4,4'-дитіоціанато(О-етилдитіокарбонато, N,N-діетилдитіокарбамато)дифенілів (1-3) подані в табл. 2.

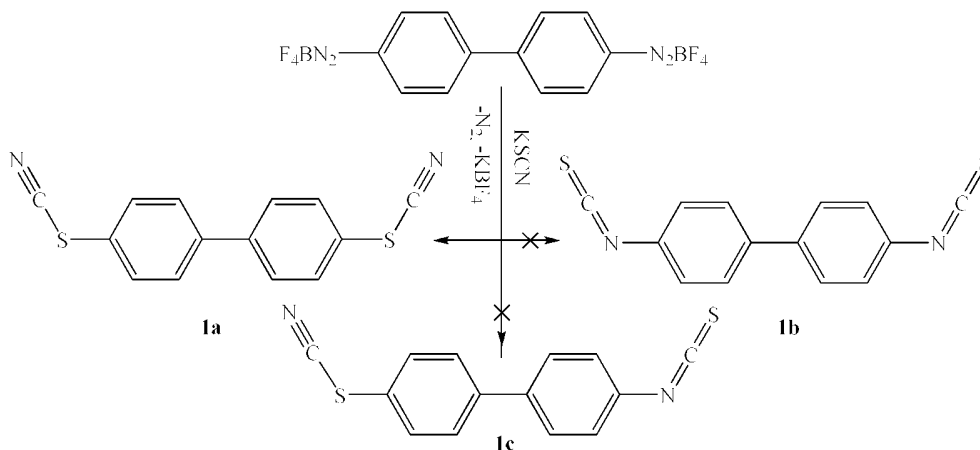
Таблиця 2

**Фізико-хімічні константи і дані елементного аналізу 4,4'-дитіоціанато(О-етилдитіокарбонато, N,N-діетилдитіокарбамато)дифенілів (1-3)**

№	Т. пл., °C*	Знайдено		Обчислено		Формула
		S	N	S	N	
1	93	23.77	10.61	23.90	10.44	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
2	147	28.36	6.33	28.58	6.24	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
3	104	32.68	–	32.50	–	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>

\* Речовина (1) перекристалізована з метанолу, (2 і 3) – з CCl<sub>4</sub>

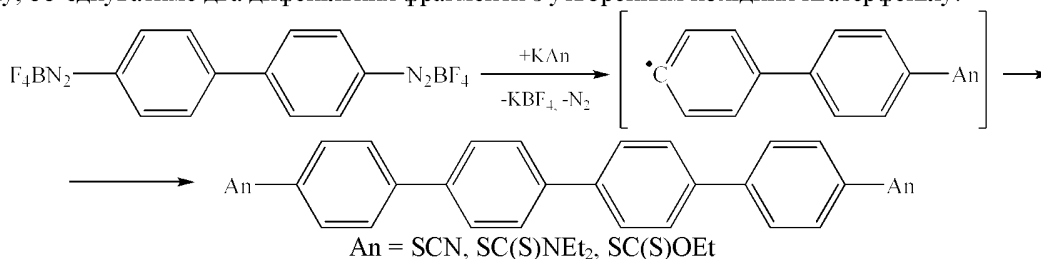
Відомо, що роданід-аніон є амбідентним нуклеофілом, тобто здатний утворювати хімічні зв'язки як за участю атома сульфуру (тіоціанати), так і нітрогену (ізоціанати). Не є винятком і реакція Зандмейєра, що за умов дедіазоніювання ароматичних солей діазонію в присутності роданідів призводить до одержання суміші тіо- та ізоціанатоаренів. Тому ми передбачили три можливі маршрути реакції тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію з роданідом калію, які відбуваються з утворенням 4,4'-дитіоціанатодифенілу (1a), 4,4'-діізоціанатодифенілу (1b) та 4-ізоціанато-4'-тіоціанатодифенілу (1c), що є ізомерами складу C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:



Для з'ясування структури сполуки (1) нами проведено ІЧ спектроскопічне дослідження. ІЧ спектр містить характеричну смугу вбирання тїоціанатної групи ( $2156\text{ cm}^{-1}$ ), що відповідає її валентним коливанням. Натомість жодних смуг в діапазоні характеричних частот ізотїоціанатної групи ( $2070\text{--}2030\text{ cm}^{-1}$ ) не спостерігається. Отже, результатом реакції дедїазонїювання 4,4'-тетразонїї-дїфенїлтетрафлороборату в присутності роданїд-анїонів є 4,4'-дїтїоціанатодїфенїл (1a), що узгоджується з даними ІЧ спектроскопїї, оскїльки в ІЧ спектрах реакційної сумїші відсутнї смуги, характернї для ізотїоціанатної групи. Таким чином, тетрафлороборат 4,4'-дїфенїлтетразонїю реагує з роданїдом калїю регіоселективно з утворенням тїоціанатних похїдних, на відмїну від солей дїазонїю на основї амінів бензольного ряду при взаємодїї з якими в умовах реакції Зандмейєра родан-група проявляє амбїдентність.

ІЧ спектри сполук (2 і 3) мїстять смуги вбирання дїтїокарбонатного ( $-\text{SC}(\text{S})-$ ) фрагменту (2 –  $1228$  і  $1476\text{ cm}^{-1}$ , 3 –  $1204$  і  $1484\text{ cm}^{-1}$ ). Фенїльнї ядра чїтко характеризуються смугами деформаційних коливань  $\delta_{\text{CH}}$  бензольного кїльця: сполука (1) –  $804\text{ cm}^{-1}$ , (2) –  $812\text{ cm}^{-1}$ , (3) –  $810\text{ cm}^{-1}$ . Ідентифїкувати їх наявність за смугами валентних коливань  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  і  $\nu_{\text{CH}}$  бензольного кїльця нам не вдалося, оскїльки спектри були знятї у вазелїновїй олії, яка в цїй області має власнї смуги вбирання.

Данї ІЧ спектрїв синтезованих сполук (1-3) повнїстю пїдтверджують їх структуру щодо наявності введених функціональних груп, проте не є надїйним аргументом у визначеннї їх кїлькостї. Теоретично можливим є проходження взаємодїї з аніоном-нуклеофїлом лише однїєї дїазогрупи, а їнша, через стадїю радикалу, об'єднуватиме два дїфенїльнїх фрагменти з утворенням похїдних кватерфенїлу:



Тому для встановлення структури синтезованих сполук (1-3) нами проведено ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопічне дослідження. Аналіз ЯМР  $^1\text{H}$  спектру 4,4'-дїтїоціанатодїфенїлу (1) вказує на наявність сигналів двох груп протонів: *орто*-протонів атомів гїдрогену дїфенїлового фрагменту (положення 2,6,2',6') – дублет при 7.86 м.ч. і *мета*-протонів (положення 3,5,3',5') – дублет при 7.75 м.ч. Такий характер сигналів свїдчить про симетричність молекули сполуки (1) і дозволяє спростувати гїпотезу щодо утворення в процесї реакції похїдних кватерфенїлу. Спїввїдношення їнтегральних їнтенсивностей сигналів складає 1:1 і пїдтверджує еквівалентність кїлькостї *орто*- і *мета*-протонів.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4,4'-дї(N,N-дїетїлдїтїокарбамато)дїфенїлу (2) характеризується сигналами *орто*- і *мета*-протонів атомів гїдрогену дїфенїлового фрагменту - дублети при 7.82 і 7.53 м.ч. з константами спїн-спїнової взаємодїї 8.4 і 7.6 Гц, протонів метиленових груп етїльних радикалів фрагменту NEt<sub>2</sub> – кватрети при 3.97 і 3.88 м.ч. з константами спїн-спїнової взаємодїї 5.6 і 6.4 Гц та протонів метїльних груп – триплети при 1.35 і 1.20 м.ч. з константами спїн-спїнової взаємодїї 6.8 і 6.4 Гц. Спїввїдношення їнтегральних їнтенсивностей складає 4:4:6, що пїдтверджує структуру сполуки (2).

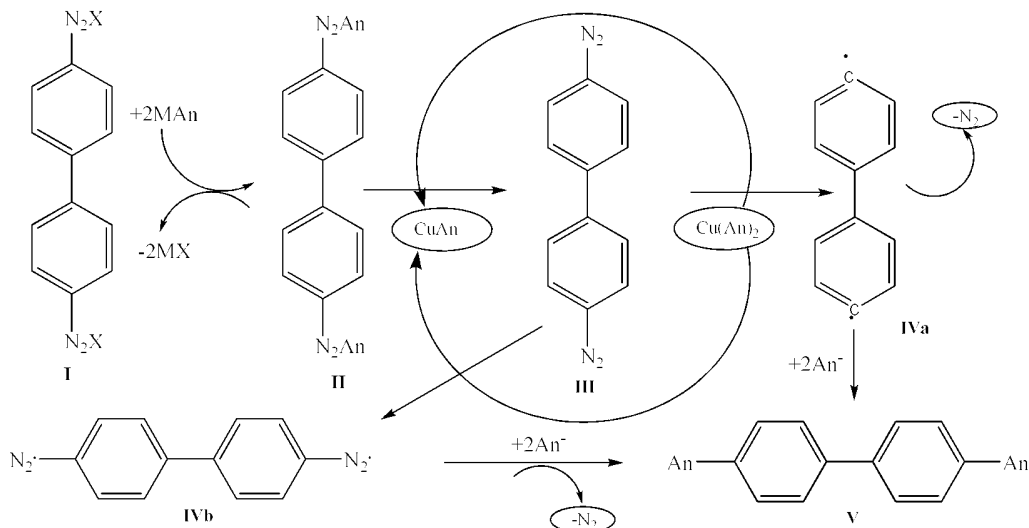
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  4,4'-дї(O-етїлдїтїокарбонато)дїфенїлу (3) мїстить сигнали протонів дїфенїлового фрагменту у виглядї двох дублетів при 7.82 і 7.53 м.ч. (константи спїн-спїнової взаємодїї 7.6 Гц), метиленових і метїльних протонів – двох кватретів і триплетів при 3.98, 3.87 і 1.35, 1.20 м.ч. (константи спїн-спїнової взаємодїї 6.4 і 6.8 Гц) вїдповїдно.

Аналіз виходів продуктів реакції (табл. 1), свідчить, що зі збільшенням ступеня нуклеофільності аніонідного реагенту температурний діапазон каталітичної і некаталітичної взаємодії знижується і зближується, а виходи діаніондифенілів зростають. У випадку О-етилдитіокарбонат- і N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів виходи відповідних продуктів в некаталітичних умовах вищі, ніж у каталітичних, ймовірною причиною чого є утворення більш стійких, порівняно з роданідними, комплексів йонів купруму з даними аніонами. Комплексоутворення підвищує редокс-потенціал переходу Cu(II)/Cu(I), який забезпечує в каталітичних умовах більш швидке і ефективне окиснення діазоній-катиону, але, разом з тим, зв'язує частину аніонідного реагенту, що підтверджується виділенням з реакційних сумішей незначних кількостей важкорозчинних діетилдитіокарбаматів та етилксантогенатів купруму.

Таким чином, бісдіазонієві солі на основі бензидину взаємодіють з органічними S-нуклеофілами в умовах реакції Зандмейера за участю двох діазогруп, а висока нуклеофільність аніонідного реагенту визначає ефективний перебіг процесу в некаталітичних умовах.

Аналіз одержаних експериментальних даних дозволяє запропонувати можливу схему механізму реакцій ароматичних солей діазонію на основі бензидину та його похідних з солями неорганічних і органічних кислот.

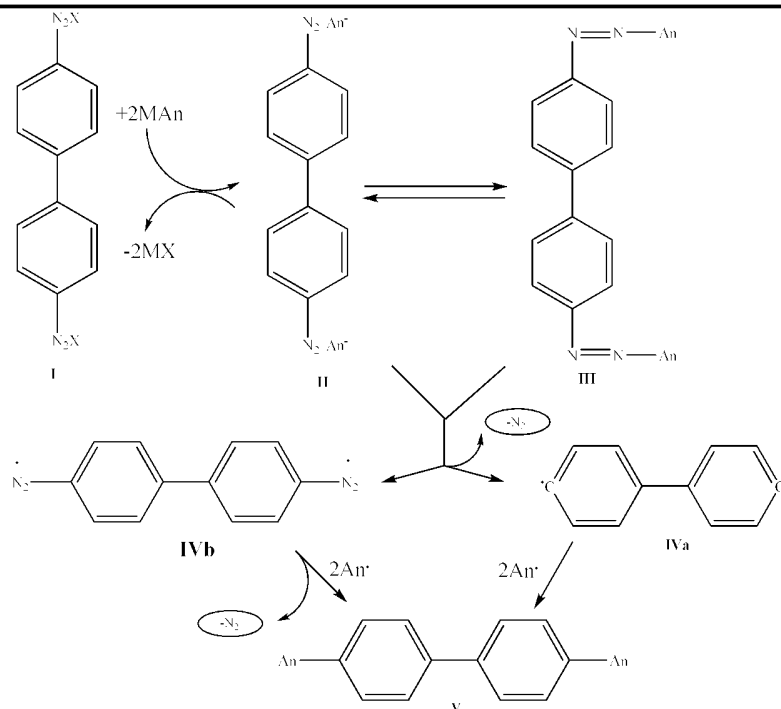
Характер розриву зв'язку карбон-нітроген в катіоні арилдіазонію залежить головним чином від природи нуклеофільного реагента. Гетероліз зв'язку C-N має місце при взаємодії з жорсткими нуклеофілами і проведенні реакції в розчинниках з електрофільними або слабонуклеофільними властивостями.



Початковою стадією є взаємодія солі діазонію (I) з аніонідним реагентом з утворенням діаніонарилтетразонію (II) за схемою реакції йонного обміну. В результаті цього катіон солі, що є джерелом нуклеофільного реагенту зв'язується з аніоном солі тетразонію X і в більшості випадків, за рахунок меншої розчинності солі MX в органічному середовищі, вона виводиться зі сфери реакції. Такі продукти нуклеофільного заміщення відомі і одержані в індивідуальному вигляді, про що свідчать дані робіт [6, 7]. Новоутворена сіль тетразонію (II) з вступає у взаємодію із сіллю купруму (I) - CuAn, яка легко утворюється відновленням із двовалентного купруму. Утворення комплексних солей купруму типу (III) з солями арилдіазонію доведено кондуктометричним [8] і полярографічним [9,10] методами. Далі в результаті одноелектронного переносу від Cu (I) на діазоній-катион відбувається його відновлення, яке приводить до утворення дифеніл-бірадикалу (IVa) або дифенілтетраазо-бірадикалу (IVb). Поляризуюча дія йонів купруму сприяє відновленню катіону тетразонію до бірадикалу (IVa) за одноелектронним механізмом. При цьому спостерігається переважно синхронне відновлення обох діазогруп з елімуванням двох молекул азоту. Утворені радикали (IVa і IVb) надалі взаємодіють з Cu(An)<sub>2</sub> з утворенням кінцевого продукту (V) заміщення обох діазогруп на аніон і регенерацією солі одновалентного купруму CuAn, яка вступає в наступний цикл перетворення [11].

Гомолітичному розчепленню зв'язку карбон-нітроген сприяє використання м'яких нуклеофільних реагентів, до яких відносяться сульфуровмісні неорганічні й органічні йони (SCN<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, SC(S)OAlk, SC(S)NAlk<sub>2</sub>, SP(S)(OAlk)<sub>2</sub>), та ріст нуклеофільних властивостей розчинника. Вказані аніони є слабкими відновниками, що полегшує перехід електрона від реагента до катіона арилдіазонію. Цю функцію в окремих випадках може виконувати і розчинник.

За відсутності каталізатора реакції дедіазоніювання солей тетразонію ймовірно проходять за наступною схемою:



В некаталітичних умовах сіль тетразонію (II) в органічному розчиннику знаходиться в рівновазі з її ковалентною формою (III), яка під його впливом розпадається гомолітично. У водному чи водно-органічному середовищі сіль (II) перебуває практично в йонній формі і дисоціює з утворенням тетразоній-катиона і аніона-нуклеофілу An<sup>-</sup>. Далі в результаті одноелектронного переносу від An<sup>-</sup> до тетразоній-катиона утворюються дифеніл-бірадикал (IVa) або дифенілтетраазо-бірадикал (IVb) та аніон-радикал An<sup>•</sup>. Такому перебігу процесу сприяє суттєвий електронодонорний вплив нуклеофільного реагента та висока електрофільність катиона тетразонію. Утворення кінцевого продукту відбувається внаслідок міжрадикальної взаємодії (IVa або IVb) з аніон-радикалом.

Наведені вище ймовірні схеми механізмів реакцій ароматичних солей тетразонію з солями неорганічних і органічних кислот як в каталітичних, так і некаталітичних умовах можна розглядати як інтерпретаційні, які стосуються вивчених в даній роботі сульфуровмісних нуклеофілів різної сили в досліджених умовах реакцій. Адже окремі літературні дані свідчать, що у випадку деяких нуклеофілів (таких як I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) [12, 13] дана реакція за відсутності каталізатора може проходити також і за йон-радикальним механізмом.

#### Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (1-3) записані у вазеліновій олії на приладі SPECORD M80 в діапазоні 4000-400 см<sup>-1</sup>. Спектри ЯМР <sup>1</sup>H отримані в ДМСО-d<sub>6</sub> на приладі Varian Mercury (400 МГц), зовнішній стандарт – ТМС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент метанол : ацетон (2:1)).

##### 4,4'-Дитіоціанатодифеніл (1)

До 2.7 г (0.0275 моля) роданіду калію KSCN і 0.95 г (0.0027 моля) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в 100 мл водно-ацетонової (1:2) суміші при охолодженні до -20°C додавали невеликими порціями 5.0 г (0.0131 моля) тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію. Азот виділявся впродовж 45 хв. при -15 ÷ -13°C. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 75 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили безводним хлоридом кальцію. Після упарювання етеру залишок витримували при -15°C протягом 72 год. до його кристалізації. Після перекристалізації одержаної твердої фази з метанолу одержали 2.35 г (67%) сполуки (1) у вигляді світло-жовтих кристалів з Т. топл. 93°C. ІЧ-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 2156 (-S-C≡N), 804 (δ<sub>CH</sub> бензольних ядер). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.86 д (4H, орто-протони C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.75 д (4H, мета-протони C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Знайдено, %: N 10.61, S 23.77. C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 10.44, S 23.90.

##### 4,4'-Ди(N,N-діетилдитіокарбамато)дифеніл (2)

До 5.7 г (0.0275 моля) дигідрату N,N-діетилдитіокарбамату натрію NaSC(S)NEt<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в 120 мл водно-ацетонової (1:2) суміші при охолодженні до -25°C додавали невеликими порціями 5.0 г (0.0131 моля) тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію. Азот виділявся впродовж 30 хв. при -17 ÷ -15°C. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 100 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили безводним хлоридом кальцію. Після упарювання етеру проходила кристалізація залишку,

перекристалізацією якого з  $\text{CCl}_4$  одержали 4.47 г (76%) сполуки (2) у вигляді жовто-оранжевих кристалів з Т. топл.  $147^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1228, 1476 ( $-\text{S}-\text{C}(\text{S})-$ ), 812 ( $\delta_{\text{CH}}$  бензольних ядер). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.82 д (4H, орто-протони  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.53 д (4H, мета-протони  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.97 кв, 3.88 кв (8H,  $4\text{CH}_2$ ); 1.35 т, 1.20 т (12H,  $4\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 6.33, S 28.36.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$ . Обчислено, %: N 6.24, S 28.58.

#### 4,4'-Ді(О-етилдитіокарбонато)дифеніл (3)

До 4.4 г (0.0275 моля) етилксантогенату калію  $\text{KSC}(\text{S})\text{OEt}$  в 100 мл водно-ацетонової (1:2) суміші при охолодженні до  $-25^\circ\text{C}$  додавали невеликими порціями 5.0 г (0.0131 моля) тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію. Азот виділявся впродовж 60 хв. при  $-22 \div -19^\circ\text{C}$ . Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 75 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили безводним хлоридом кальцію, залишок витримували при  $-15^\circ\text{C}$  протягом 96 год. в результаті чого проходила кристалізація. Після перекристалізації твердої фази з  $\text{CCl}_4$  одержали 4.44 г (86%) сполуки (3) у вигляді жовтих кристалів з Т. топл.  $104^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1204, 1484 ( $-\text{S}-\text{C}(\text{S})-$ ), 810 ( $\delta_{\text{CH}}$  бензольних ядер). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.82 д (4H, орто-протони  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.53 д (4H, мета-протони  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.98 кв, 3.87 кв (4H,  $2\text{CH}_2$ ); 1.35 т, 1.20 т (6H,  $2\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: S 32.68.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_4$ . Обчислено, %: S 32.50.

#### РЕЗЮМЕ

Досліджено дедіазоніювання тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію у присутності роданид-, О-етилдитіокарбонат- та N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів. Запропоновано можливі схеми механізмів реакцій ароматичних солей діазонію на основі бензидину та його похідних з солями неорганічних і органічних кислот в каталітичних та некаталітичних умовах.

#### РЕЗЮМЕ

Исследовано дедиазонирование тетрафторобората 4,4'-дифенилтетразония в присутствии роданид-, О-этилдитиокарбонат- и N,N-диэтилдитиокарбамат-анионов. Предложены вероятные схемы механизмов реакций ароматических солей диазония на основе бензидина и его производных с солями неорганических и органических кислот в каталитических и некаталитических условиях.

#### SUMMARY

The dediazonation of 4,4'-diphenyltetrazonium tetrafluoroborate in presence of rodanide-, O-ethylthiocarbonate- and N, N-diethylthiocarbamate-anions was investigated. Probable schemas of mechanisms of reactions of aromatic diazonium salts on the basis of benzidine and its derivatives with salts of inorganic and organic acids in catalytic and non catalytic conditions are offered.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Cowdrey W. A. Sandmeyer and Related Reactions / W. A. Cowdrey, D. S. Davies // *Quat. Sci. Rev.* – 1952. – N. 6. – P. 358–379.
2. Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с солями неорганических и органических кислот / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовой, Г. Я. Загрчук и др. // *Журн. общей химии.* – 1999. – Т. 69, Вып 8. – С. 1349–1353.
3. Гришук Б. Д. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовой, Н. И. Ганущак, А. В. Домбровский // *Усп. химии.* – 1994. – Т. 63. – С. 269–279.
4. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський та ін. // *Журн. органічної та фармацевтичної хімії.* – 2008. – Т. 6, Вып. 3(23). – С. 16–32.
5. Ганущак Н. И. Взаимодействие акрилатов с 4,4'-тетразонийдиарилами и О,О-диалкилдитиофосфатами калия / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обущак, И. С. Федорович // *Укр. хим. журнал.* – 1987. – Т. 53, №9. – С. 970–972.
6. Реакции солей О,О-дифенилдитиофосфорной кислоты с солями диазония / Н. И. Землянский, Г. Г. Вильданова, И. И. Грицай, В. В. Туркевич // *Журн. общей химии.* – 1970. – Т. 40, Вып. 9. – С. 1976–1978.
7. Мельников Н. Н. О взаимодействии солей арилдиазония с диалкилдитиофосфатами / Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, К. Д. Швецова-Шиловская // *Журн. общей химии.* – 1959. – Т. 29, Вып. 9. – С. 3291–3294.
8. Гришук Б. Д. Реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів : дис. ... доктора хім. наук : 02.00.03 / Гришук Богдан Дмитрович. – Львів, 1995. – 383 с.
9. Полярографическое исследование восстановления пара-замещенных арилдиазокатионов / Е. П. Ковальчук, Н. Д. Обущак, Н. И. Ганущак и др. // *Журн. общей химии.* – 1986. – Т. 56, Вып. 8. – С. 1891–1894.
10. Электронное строение катионов арилдиазония и их электровосстановление / Е. П. Ковальчук, Н. И. Ганущак, И. Н. Крупак и др. // *Журн. общей химии.* – 1988. – Т. 58, Вып. 10. – С. 2370–2374.
11. О механизме каталитических реакций ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовой, В. С. Барановский и др. // *Механизмы каталитических реакций* : VI Российская конференция : тезисы докл. – М., 2002. – Т. 2. – С. 105.
12. Meyer G.-J. Reaction of Aromatic Diazonium Salts with Carrier-Free Radioiodine and Astatine. Evidence for Complex Formation / G.-J. Meyer, K. Rössler, G. Stöcklin // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1979. – P. 3121–3123.
13. Singh P. R. Radical Nucleophilic Substitution Mechanism in the Reaction of Arendiazonium Cations with Nitrite Ion / P. R. Singh, R. Kumar, R. K. Khanna // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – Vol. 23, N. 49. – P. 5191–5194.

Поступило до редакції 14.12.2009 р.