

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

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

* Львівський національний університет імені Івана Франка

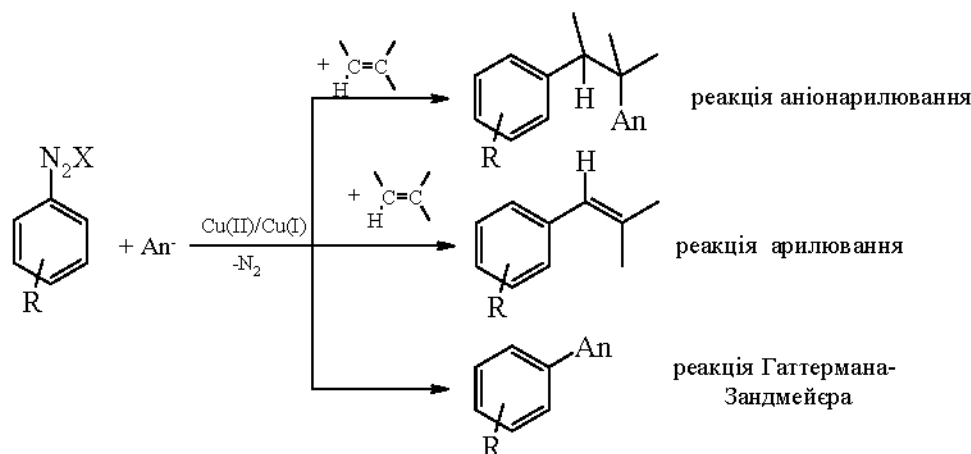
УДК 547.53:311.37

ПОХІДНІ α,β -НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ І АЛІЛЬНІ СПОЛУКИ В РЕАКЦІЯХ МЕЄРВЕЙНА ТА АНІОНАРИЛЮВАННЯ

Серед реакцій діазосполук вагоме місце займає відкрита понад 60 років тому каталітична взаємодія ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками, відома як реакція Меєрвейна [1]. Її суть полягає у взаємодії галогенідів арендіазонію з ненасиченими сполуками, каталізована солями купруму (II). Реакція супроводжується виділенням азоту діазогрупи та приєднанням арильного радикалу та галогену до подвійного зв'язку ненасиченого субстрату. Поряд з таким напрямком інколи реалізується реакція арилювання, а побічним процесом є реакція Зандмейера-Гаттермана [2-4].

Тривалий час існувала думка, що в реакцію Меєрвейна вступають лише хлориди та броміди арендіазонію, а інші солі – сульфати, нітрати, тетрафлуороборати, ацетати – не взаємодіють з ненасиченими сполуками. Даний факт пояснювався тим, що в реакції використовувалися кислі діазонієві солі, а також солі двовалентного купруму, хоча каталізатором розкладу арендіазонієвих солей є солі купруму (I). Нітрати та сульфати купруму (II) досить важко відновлюються в кислому середовищі чим ускладнюється розпад солі діазонію.

М.І. Гануцаком, Б.Д. Грищуком та А.В. Домбровським були знайдені умови за яких сульфати, нітрати та тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеofilів з утворенням продуктів приєднання до кратного зв'язку арильного фрагменту та аніону – адуктів аніонарилювання [5-9]. Показано, що якщо в ролі аніонідного реагенту використовувати хлорид натрію, то реакція Меєрвейна стає частковим випадком більш загальної реакції аніонарилювання [7]. Подальшими дослідженнями встановлено, що реакція Гаттермана-Зандмейера також є частковим випадком загальної реакції ароматичних солей діазонію з солями органічних і неорганічних кислот [11]:



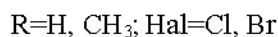
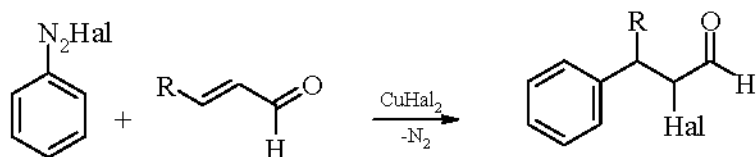
На даний час в реакції аніонарилювання систематично досліджено значну кількість ненасичених систем, розроблено ефективні методики одержання відповідних адуктів, що відносяться до різних класів органічних сполук, окремі з них можуть виступати як синтони в тонкому органічному синтезі.

I. Реакції ароматичних солей діазонію з похідними α,β -ненасичених кислот

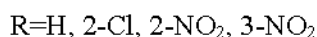
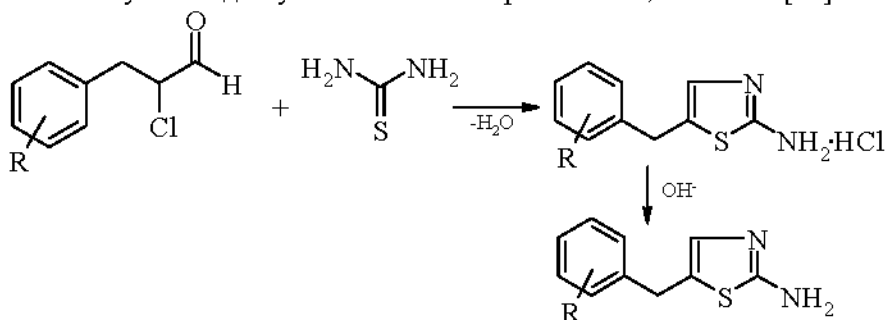
З-поміж широкого кола ненасичених сполук, що досліджувалися в реакціях аніонарилювання чільне місце посідають похідні α,β -ненасичених кислот. Достатньо висока реакційна здатність цих сполук та відносна доступність зумовила їх пріоритетний статус при виборі модельних ненасичених систем в реакціях Меєрвейна та аніонарилювання.

Нижче представлено результати досліджень з даного напрямку, які розпочалися ще з часів відкриття реакції Меєрвейна і успішно продовжуються в даний час.

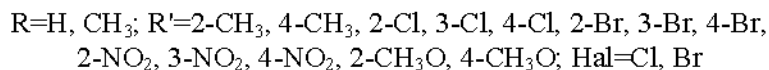
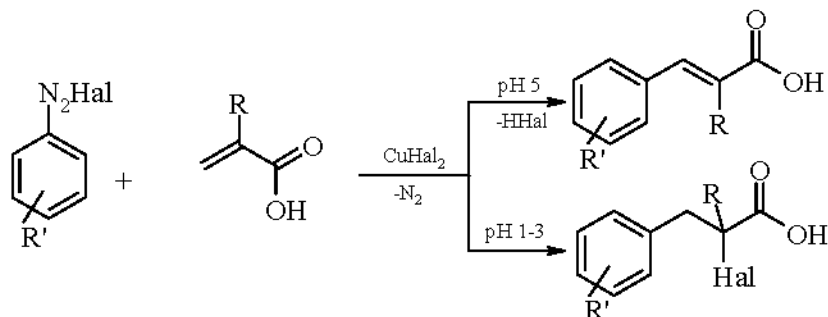
Так, взаємодія арендіазоній галогенідів з акролеїном та кротоновим альдегідом проходить з утворенням відповідних адуктів з виходами близько 50% у випадку хлорарилування та 20-25% - бромарилування [3]:



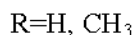
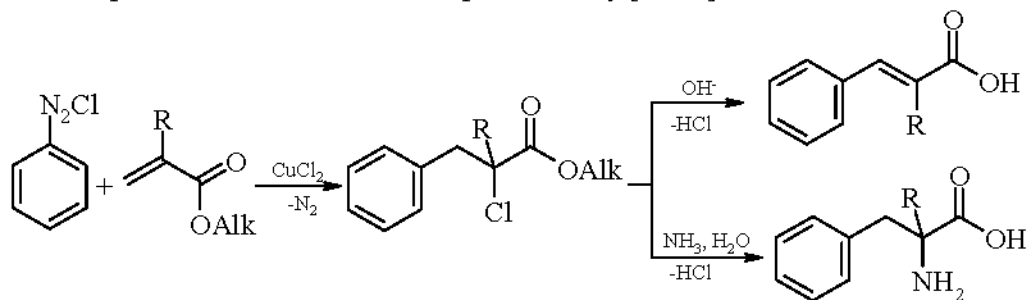
На основі реакцій гетероциклізації 3-арил-2-хлорпропаналь, одержаних на основі акролеїну, розроблено методики синтезу важкодоступних 2-аміно-5-арилметил-1,3-тіазолів [12]:



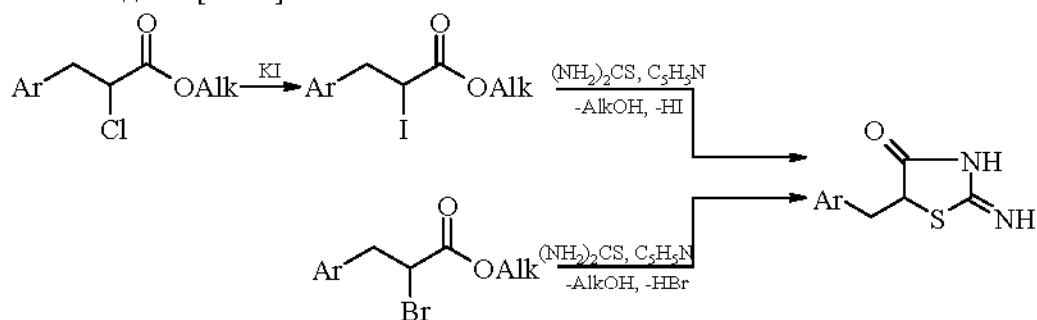
Акрилова кислота та її функціалізовані похідні найбільш широко досліджені як ненасичені субстрати в реакціях арилювання та хлорарилування. Так, акрилова та метакрилова кислоти у середовищах, близьких до нейтрального, утворюють продукти арилювання, а в кислих середовищах – продукти хлорарилування. Вказані реакції проходять зі збереженням карбоксильної групи [3]:



Хлорарилування естерів акрилової, 1-хлор-, 1-бромакрилової та метакрилової кислот також відбувається з утворенням естерів 1-хлор-2-арилпропіонових кислот, які виявилися перспективними для одержання заміщених коричневих кислот та похідних феніланіну [13-15]:

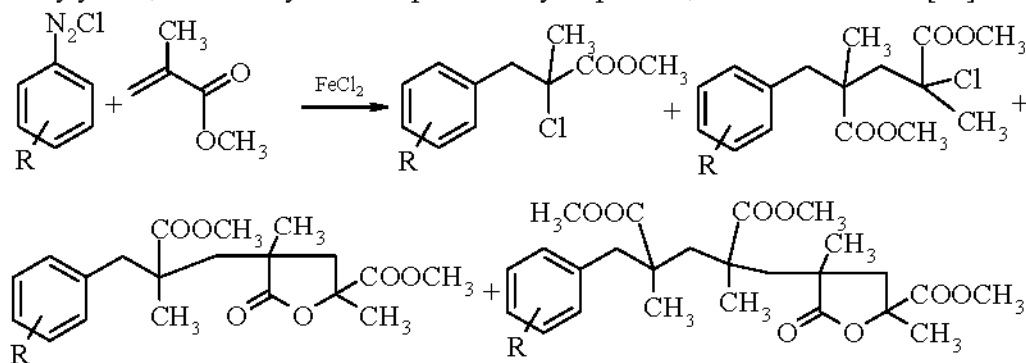


Продукти хлор- та бромарилування акрилатів здатні гетероциклізуватися з утворенням 2,5-дизаміщених 4-тіазолідонів [16-18]:



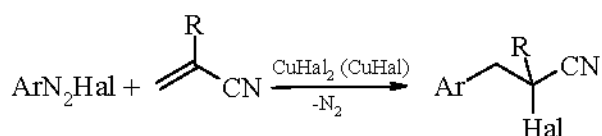
Ar=C₆H₅, 2-CH₃C₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 2-NO₂C₆H₄, 3-NO₂C₆H₄; Alk=CH₃, C₂H₅, C₄H₉

У присутності хлориду феруму (II) хлорарилування акрилатів проходить неоднозначно [19,20]. Так, при взаємодії фенілдіазоній хлориду з метилакрилатом в умовах ферокаталізу продукт хлорфенілювання одержано з 15% виходом, натомість переважає утворення теломерів, вихід яких збільшується при використанні надлишку ненасиченої сполуки [21]. Для метилових естерів 2-етил- та 2-пропілакрилової кислот теломеризації не спостерігається, але у випадку використання як ненасиченого субстрату метилметакрилату у вищевказаних умовах зафіксовано утворення циклічних лактонів [22]:

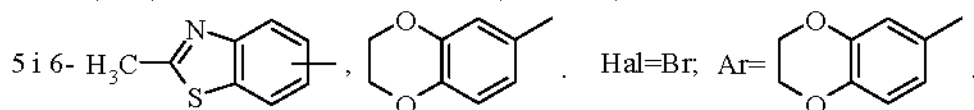


R=H, 4-CH₃, 4-CH₃O, 4-Br

Авторами робіт [23-25] показано, що нітрили акрилової, метакрилової та 2-хлорпропенової кислоти при купрокаталітичній взаємодії з галогенідами арендіазоніїв утворюють відповідні 2-галоген-3-арил-, 2-галоген-2-метил-3-арил- та 2-галоген-2-хлор-3-арилпропіоннітрили з достатньо високими виходами (до 90%):



R=H; Hal=Cl; Ar=C₆H₅, 2-,3-,4-CH₃C₆H₄, 3,4-FC₆H₄, 2-,3-,4-ClC₆H₄, 2-,3-,4-BrC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 2-,3-,4-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃, 3-,4-CH₃OC₆H₄, 3,4-(CH₃COO)₂C₆H₃, 4-NCC₆H₄, 4-HSO₃C₆H₄, 1- і 2-C₁₀H₇,



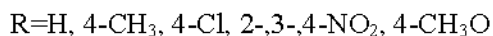
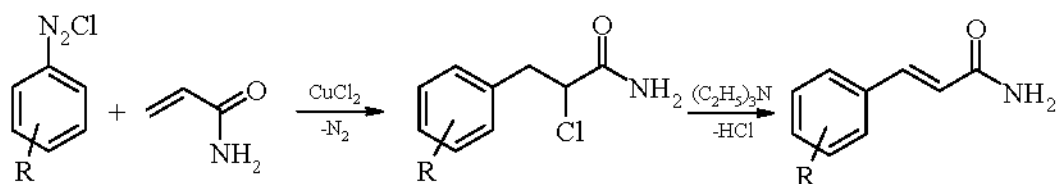
R=CH₃; Hal=Cl; Ar=C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 3-,4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 2-,3-,4-NO₂C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄.

R=Cl; Hal=Cl; Ar=C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 2-,4-NO₂C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄

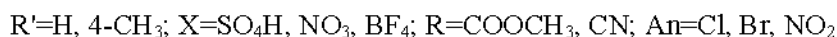
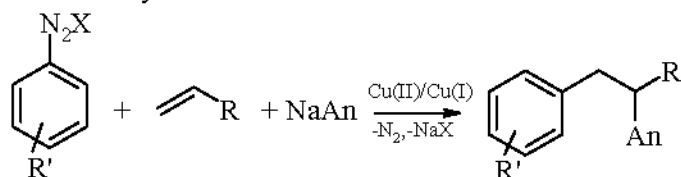
В окремих випадках, поряд з хлор(бром)арилуванням, спостерігається класичне арилювання за Мервейном, що приводить до одержання нітрилів арилкоричних кислот, які легко гідролізуються до відповідних кислот.

Аналогічно вищевказаним похідним акрилової кислоти акриламід при взаємодії з арендіазоній хлоридами утворює продукти приєднання арильного радикалу та хлорид-іону за місцем розриву кратного

C-C-зв'язку з утворенням амідів 2-хлор-3-арилпропіонових кислот виходи яких складають 60-70%: Останні під дією основ дегідрохлоруються утворюючи амід арилакрилових кислот [26]:



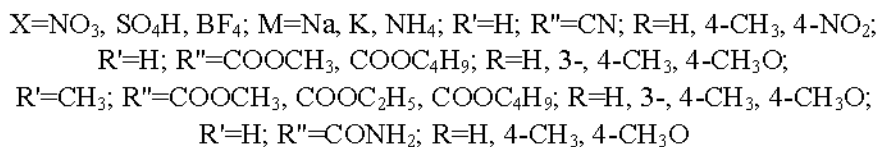
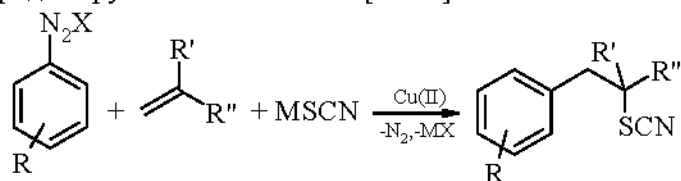
Можливість аніонарилювання похідних акрилової кислоти вперше показана в роботі [7]. Встановлено, що незалежно від аніона, солі арендіазонію при взаємодії з метилметакрилатом та акрилонітрилом в присутності хлориду, броміду чи нітриту натрію та каталітичних кількостей солей купруму утворюють одні і ті ж аніонарильовані похідні – продукти приєднання арильного радикалу та аніона за місцем розриву кратного зв'язку:



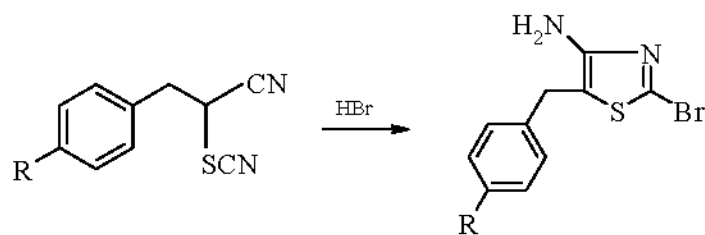
Каталітичним сульфідарилюванням вищезазначених ненасичених сполук одержані відповідні жирно-ароматичні сульфіди.

Реакція аніонарилювання виявилася зручним методом введення в карбоновий скелет родан-групи. В літературі, з-поміж таких методів детально описані реакції ненасичених сполук з роданом та галогенроданами, що приводять до утворення переважно тіоціанатних похідних [27]. Використовуючи як аніоноідний реагент роданід калію, взаємодією сульфату 4-нітрофенілдіазонію з акрилонітрилом одержано продукт приєднання арильного фрагменту та тіоціанатної групи – 2-тіоціанато-3-(4-нітрофеніл)пропіонітрил, чим вперше показано можливість тіоціанатоарилювання ненасичених сполук [28].

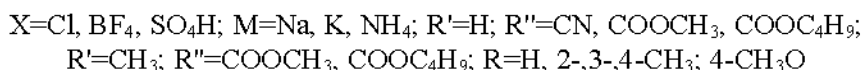
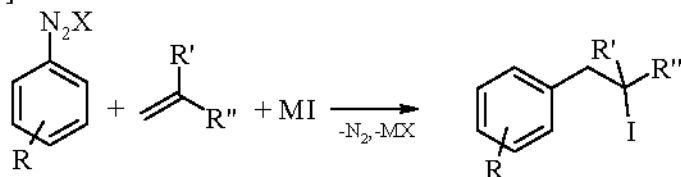
На даний час досліджено тіоціанатоарилювання естерів акрилової і метакрилової кислот, акрилонітрилу та акриламиду. В усіх випадках спостерігається утворення продуктів тіоціанатоарилювання, тобто амбідентні властивості родан-групи не виявляються [29-31]:



Синтезовані тіоціанати виявилися перспективними в плані антимікробної активності [32], а на основі 2-тіоціанато-3-арилпропіонітрилів – продуктів тіоціанатоарилювання акрилонітрилу – розроблено ефективну методику синтезу важкодоступних 4-аміно-5-арилметил-2-бромгіазолів [33,34]:

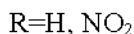
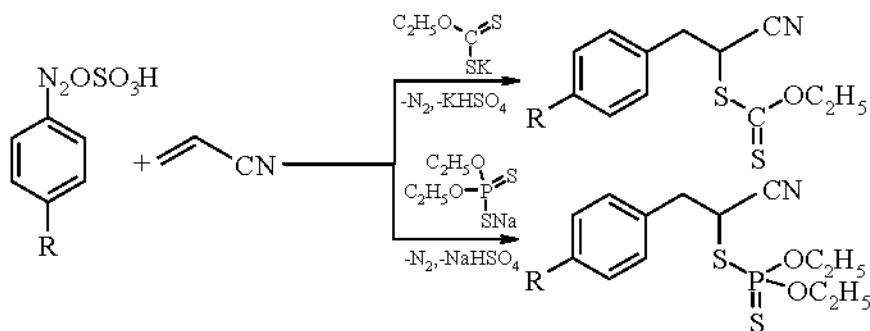


Досить тривалий час не вдавалося здійснити йодарилування ненасичених сполук, що пояснювалося неможливістю одержання йодидів арендіазонію та мізерною розчинністю йодиду купруму (I) в умовах реакції. З часом було показано, що хлориди, сульфати та тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіючи з ненасиченими сполуками в присутності йодидів лужних металів чи амонію утворюють відповідні адукти йодарилування. В ролі модельних ненасичених систем використано естери акрилової та метакрилової кислот та акрилонітрил [35-37]:



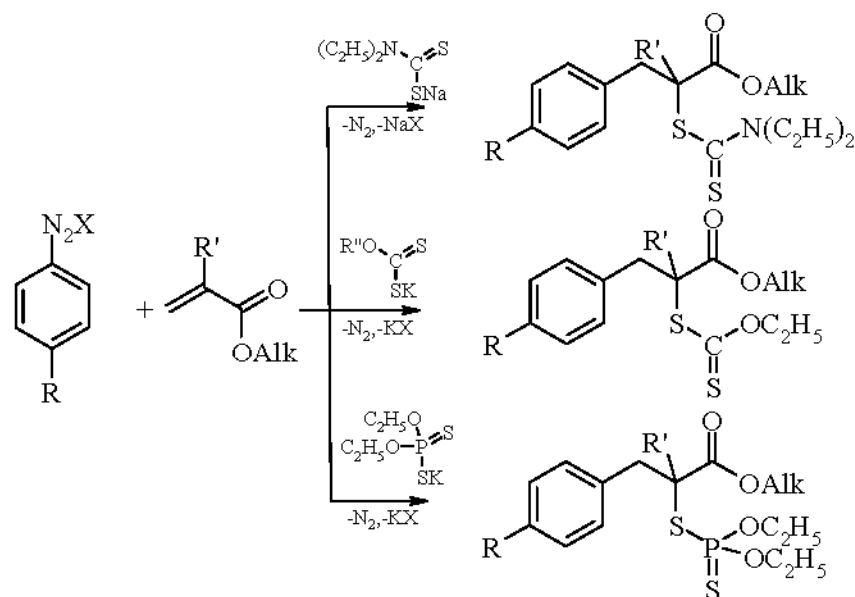
Умови йодарилування не вимагають каталізатора – солей купруму чи феруму. Поряд з цим, тіоціанатоарилування деяких ненасичених сполук (акрилатів [29], стирену, α -хлор- [38] та α, β, β -трифторстиренів [39,40]) відбувалося і в некаталітичних умовах, хоча виходи цільових продуктів були значно нижчими.

На основі одержаних експериментальних даних було показано, що як аніоноідні реагенти в реакції аніонарилування можуть виступати солі, аніони яких характеризуються високою нуклеофільністю [9]. Подальші дослідження в напрямку розширення синтетичних можливостей реакції аніонарилування були спрямовані на пошук нових аніонів-нуклеофілів. Вибір зупинився на сірковмісних органічних аніонах – O-алкілдитіокарбаматах, O,O-діалкіл(діарил)дитіофосфатах та N,N-діетилдитіокарбаматах. В роботах [41,42] вперше показано можливість O-діетилдитіокарбамато- та O,O-діетилдитіофосфатоарилування акрилонітрилу:



Дані реакції проводилися у присутності етилксантогенату та O,O-діетилдитіофосфату купруму (II), а виходи продуктів аніонарилування складають 40-50% та 70% відповідно.

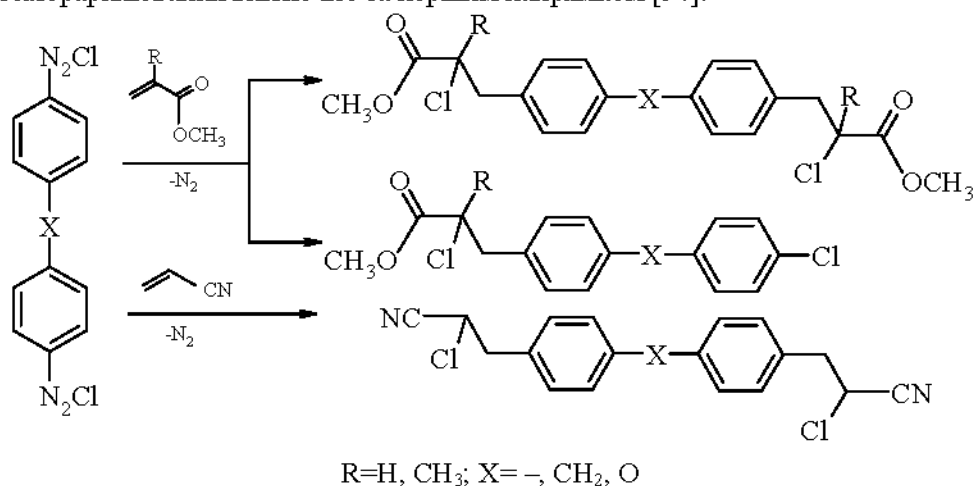
N,N-діетилдитіокарбамато-, O-алкілдитіокарбамато- та O,O-діетилдитіофосфатоарилування естерів акрилової та метакрилової кислот задовільно проходить у некаталітичних умовах, що підтверджує значення ступеня нуклеофільності аніону в аніоноідному реагенті на перебіг реакції аніонарилування [43-48]:



R=H, CH₃, CH₃O; R'=H, CH₃; R''=C₂H₅, i-C₄H₉; X=BF₄, NO₃, HSO₄; Alk=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, i-C₄H₉

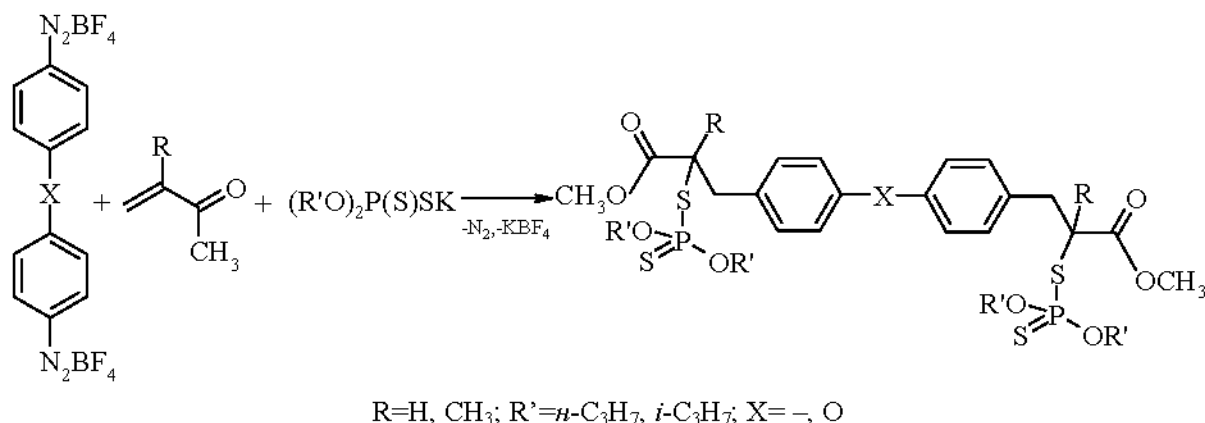
Неоднозначність взаємодії тетрафлуороборатів арендіазонію з акрилонітрилом в присутності солей N,N-діетилдитіокарбаматної кислоти встановлена в роботі [49]. Методом ВЕРХ показано, що поряд з продуктом N,N-діетилдитіокарбаматоарилування в умовах реакції спостерігається утворення нітрилів аренкоричних кислот, тобто процеси аніонарилювання та арилювання проходять паралельно. Проте, вказаний факт характерний лише для акрилонітрилу, оскільки у випадку акриламиду N,N-діетилдитіокарбаматоарилування не супроводжується утворенням продуктів арилювання [50,51].

Поряд з дослідженням різних аніоноідних реагентів та розширенням кола ненасичених сполук введених в реакції аніонарилювання важливим напрямком є пошук нових ефективних арилюючих агентів. В даному аспекті перспективними виявилися діазонієві солі на основі бензидину та його похідних [52,53]. Взаємодія 4,4'-тетразонійдифеніл дихлориду, 4,4'-тетразонійдифенілметан дихлориду та дихлориду 4,4'-тетразонійдифенілоксиду з метилакрилатом та метилметакрилатом проходить з паралельним утворенням продуктів хлорарилування за двома діазогрупами (42-62%) та за однією діазогрупою з одночасним дедіазоніюванням іншої за схемою реакції Зандмейера (5-21%), а акрилонітрил у вищевказаних умовах утворює адукти хлорарилування виключно за першим напрямком [54]:

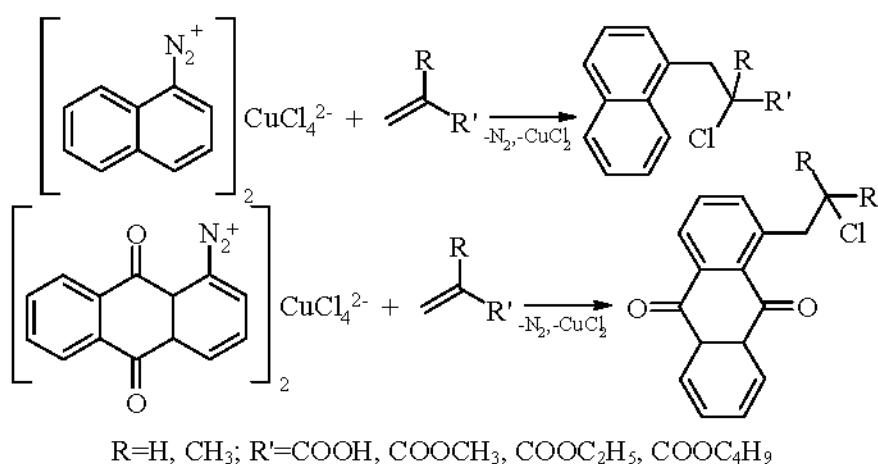


Дедіазоніювання 4,4'-бісдіазоній-3,3'-дихлордифенілметан дихлориду у присутності акрилонітрилу, акрилатів та метакрилатів відбувається з переважним утворенням адуктів хлорарилування за двома діазогрупами [55], на відміну від м-феніленбісдіазоній тетрафлуороборату [56], який в цих умовах утворює адукти монохлорарилування. Такий перебіг реакції автори зазначених робіт зв'язують з електронними та стеричними ефектами.

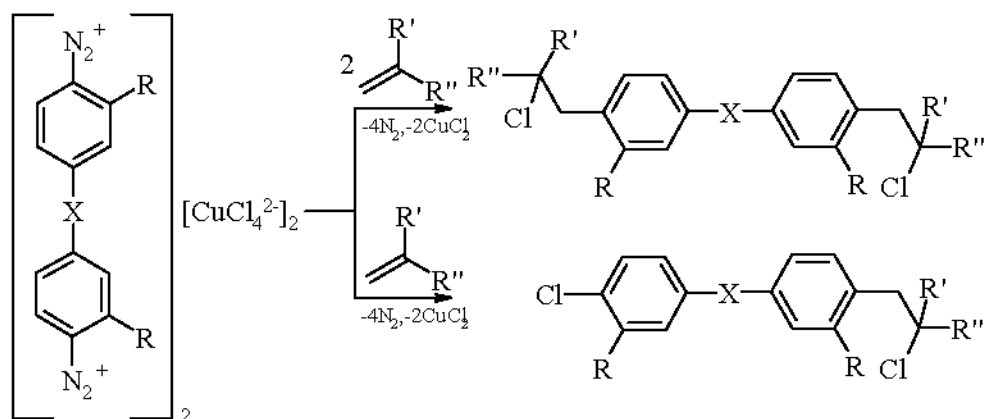
Дані щодо дослідження реакцій бісдіазотованих діамінів з ненасиченими сполуками у присутності інших аніонічних реагентів відсутні, за винятком роботи [57], в якій описано діалкілдитіофосфатоарильовання метилакрилату та метилметакрилату 4,4'-тетразонійдіарилтетрафлуороборатами в присутності калієвих солей дитіофосфатної кислоти. Переважаючим напрямком вказаної взаємодії є утворення біаніонарильованих адуктів.



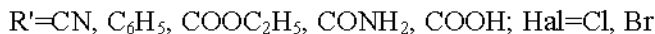
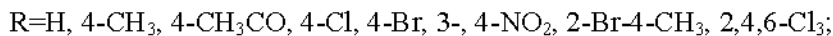
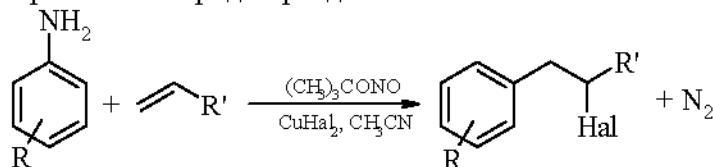
Цікавим варіантом арилюючих агентів є їх комплекси з галогенідами купруму (II) [58-60]. Такі комплекси були відомі і виділені в індивідуальному стані раніше [61], але введення їх у реакцію з ненасиченими сполуками здійснено лише нещодавно. Встановлено, що виходи адуктів хлорарильовання акрилонітрилу, метилякрілату, метил-, етил- та бутилакрілату у випадку використання тетрахлокоупратів арендіазонію є вищими, ніж для класичного варіанту реакції Меєрвейна [21,59,60]. Крім цього, арилювання вказаними діазосполуками, які є достатньо стійкими за звичайних умов, дає ряд переваг, зокрема дозволяє уникнути смолоутворення і проводити реакції у безводних середовищах. Тетрахлокоупрати арендіазонію одержані не лише для одноядерних ароматичних систем: синтезовано аналогічні похідні для хлориду 1-нафтилдіазонію [62] та 1-антрахінондіазонію [63]. Дедіазоніюванням цих сполук у присутності акрилатів одержано відповідні хлорарильовані похідні, які за звичайною методикою отримати неможливо через проходження процесів гідролізу та декарбоксілювання.



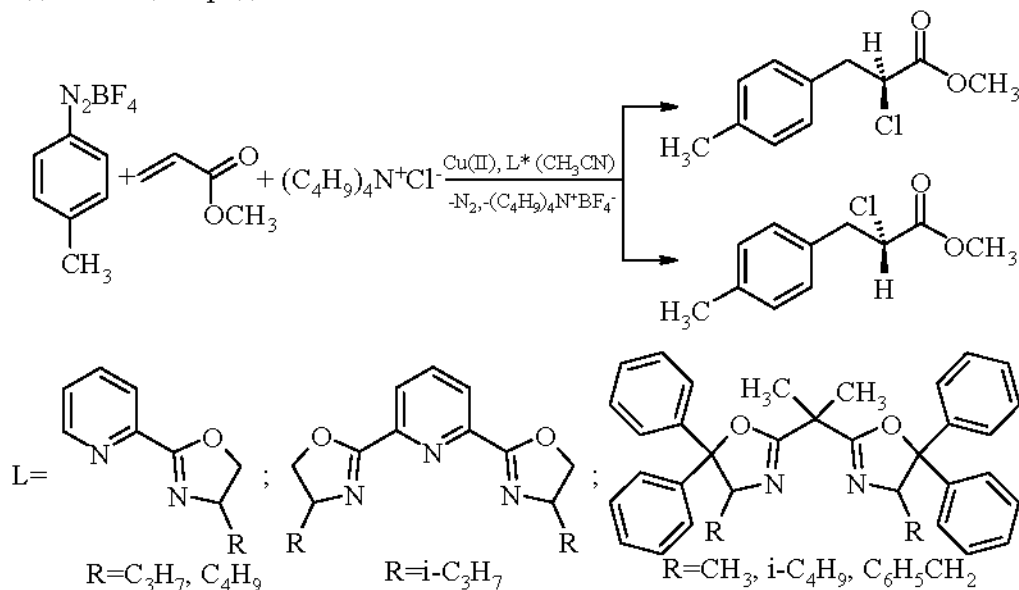
Тетрахлокоупрати діазонію на основі бензидину, 4,4'-діаміно-3,3'-динітродифенілу та 4,4'-діамінодифенілоксиду при взаємодії з акрилатами утворюють продукти хлорарильовання за однією чи двома діазогрупами [58,64]. Домінування певного напрямку взаємодії залежить від будови арилюючого агента та ненасиченого субстрату. Переважному утворенню адуктів монохлорарильовання сприяє наявність атома кисню між двома ароматичними кільцями та збільшення алкоксильного замісника в молекулі акрилату [21]:



Отже хлорарилування ненасичених сполук шляхом генерування тетрахлокоупратів арендіазонію *ex situ* дозволяє досягнути більших виходів цільових продуктів а також уникнути небажаних процесів в умовах проведення реакції. В окремих випадках достатньо ефективним є одержання діазосполуки *in situ*. Зокрема, в роботі [65] запропоновано варіант реалізації реакції Меєрвейна, що полягає у введенні у взаємодію з ненасиченою сполукою ароматичного аміну в присутності *трет*-бутилнітриту та безводного хлориду купруму (II) у ацетонітрильному середовищі. На прикладі акрилонітрилу, етилакрилату, акриламіді та стирену показано можливість одержання адуктів хлор- та бромарилування з виходами, вищими ніж у випадку використання хлоридів арендіазонію:



Оскільки в процесі аніонарилування відбувається приєднання арильного фрагменту та аніона по місцю розриву кратного зв'язку ненасиченої сполуки і один з атомів карбону стає асиметричним, то постає проблема дослідження стереоселективності реакції. Якщо стереохімія реакції арилування з'ясована більш детально [66-68], то вплив різних чинників на характер стереоізомерів аніонарилованих продуктів фактично не вивчався [69]. В даному аспекті слід відзначити роботу [70], в якій розглянуто купрокаталітичну взаємодію тетрафлуороборатів арендіазонію з метилакрилатом в присутності оптично активних лігандів - 2- і 2,6-піридинілоксазолінів та бісоксазолінів:



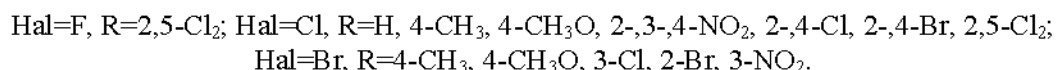
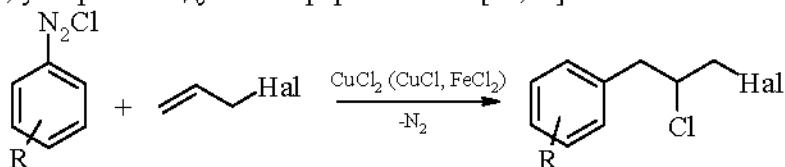
Встановлено, що стереоселективність реакції хлорарилування суттєво залежить від температури, каталізатора, розчинників та співвідношення реагентів. Так, зниження температури позитивно впливає на вихід енантіомерів, аналогічно як зміна ацетонового середовища на ацетонітрильне, натомість збільшення кількості аніоноідного реагенту, в даному випадку тетрабутиламоній хлориду, знижує стереоселективність. Використання оптично активних лігандів дозволяє досягнути виходу одного з енантіомерів до 8,7%, за звичайних умов, як відомо, утворюється рацемічна суміш продуктів хлорарилування. Суттєвий вплив на стереоселективність реакції відіграє діазонієвий компонент: зміна положення метильної групи в бензольному ядрі з пара- на орто-, а також використання тетрафлуороборату мезетилдіазонію значно її підвищує [70].

Таким чином, реакції аніонарилування акрилатів досліджені досить детально, розроблено препаративні методики синтезу важкодоступних арахільних похідних, що мають практичне значення не лише як синтони, але й як сполуки з цінними фізико-хімічними та біологічними властивостями [71,72].

II. Реакції ароматичних солей діазонію з алільними сполуками

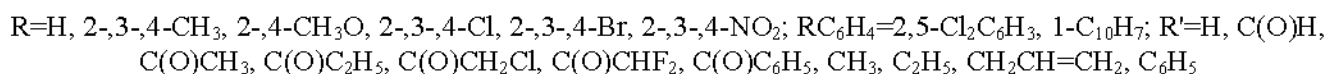
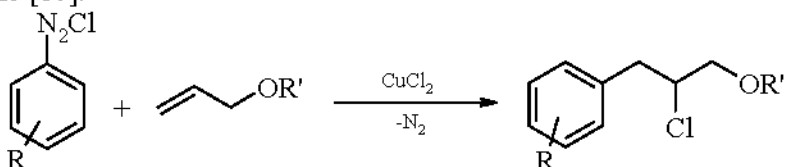
Ненасичені сполуки, подвійний зв'язок яких активований сусідніми електроноакцепторними групами, виявилися більш реакційноздатними в реакціях аніонарилування [8]. Тому більшість робіт, опублікованих раніше, присвячені дослідженню саме цих субстратів у реакціях з солями арендіазонію. Поряд з цим розвивався напрямок вивчення аніонарилування алкадієнів-1,3 та алкінів [5]. Алільні сполуки в даному аспекті практично не досліджувалися [73-75]. Після одержання суперечливих даних щодо хлорарилування алілхлориду вказані ненасичені системи в реакцію Меєрвейна зовсім не вводилися [3]. Згодом з'явилися перші відомості про взаємодію хлоридів арендіазонію з алільними сполуками. В роботах [76,77] показано, що продукти хлорарилування алілхлориду, алілацетату та алілового спирту утворюються з незначними (до 20%) виходами, а наявність легковідхідних функціональних груп, зв'язаних з алільним фрагментом, зумовлює проходження реакції арилування з утворенням 3-арилпропенів.

Систематичне дослідження алільних похідних в реакції хлорарилування проведено Ганушаком М.І. разом зі співробітниками. Встановлено, що алілгалогеніди, взаємодіючи з хлоридами арендіазонію в умовах купро- чи ферокаталізу, утворюють адукти хлорарилування [78,79]:



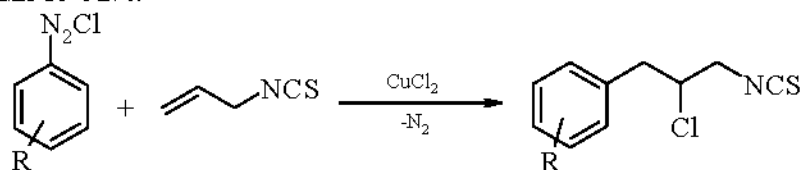
У випадку алілброміду паралельно з хлорарилуванням відбувається нуклеофільне заміщення бромом на хлор з утворенням 1-арил-2,3-дихлорпропанів, та продуктів арилування 3-арилпропенів, які утворюються внаслідок елімінування HBr на стадії арахільного радикалу [78]. Продукти хлорарилування алілідиду у досліджених умовах не утворюються. Різна реакційна здатність алілгалогенідів в реакції хлорарилування зумовлена неоднаковою стабільністю інтермедіатів, їх здатністю до перегрупувань та корельное з енергією зв'язку C-Hal [21].

Адукти хлорарилування утворюються і при взаємодії алілового спирту, алілових етерів та естерів з хлоридами арендіазонію [80]:



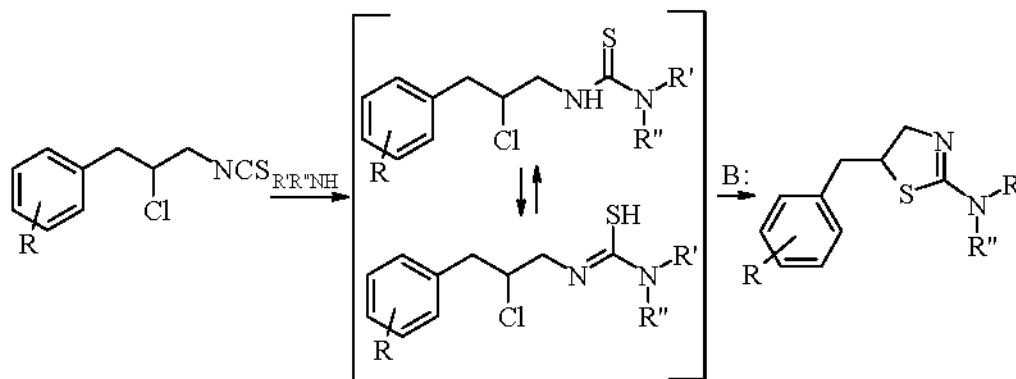
C-Алільні похідні, в порівнянні з алілгалогенідами та аліловими етерами і естерами є менш реакційноздатними, що показано на прикладі алілбензолу, алілціаніду та алілацетону (1-гексен-5-ону) [21]. Виходи цільових продуктів хлорарилування не перевищують 30%, лише у випадку використання хлоридів арендіазонію на основі 3-нітроаніліну та 2,5-дихлораніліну спостерігається їх зростання.

Алілізотіоціанат в умовах реакції хлорарилування утворює відповідні 1-ізотіоціанато-3-арил-2-хлорпропани з виходами 15-52%:

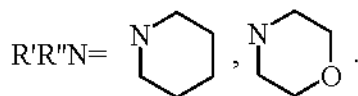


R=H, 4-CH₃, 2-Cl, 2-,4-Br, 3-,4-NO₂

Наявність ізотіоціанатної групи в молекулах синтезованих адуктів дозволяє одержувати при взаємодії з аміаком та амінами моно- та 1,3-дизаміщені тіосечовини, що здатні гетероциклізуватися в присутності основ з утворенням 2,5-дизаміщених 2-тіазоліну [21,79]:



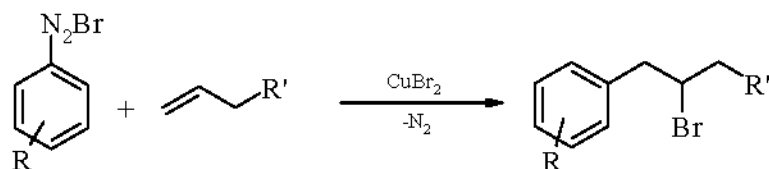
R=H, 4-CH₃, 2-Cl, 4-Br, 3-NO₂, 4-NO₂; R'=H, R''=H, CH₃, C₆H₅, 3-,4-CH₃C₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-NH₂SO₂C₆H₄;



Методом конкуруючих реакцій досліджено відносну реакційну здатність алільних субстратів (алілхлориду, алілового спирту, алілових етерів і естерів, алілбензолу та алілізотіоціанату) в реакції хлорарилування. Показано, що електронегативність функціональної групи не завжди є вирішальним фактором активації подвійного зв'язку алільного фрагменту. З-поміж вказаних ненасичених систем найбільш реакційноздатним виявився алілізотіоціанат.

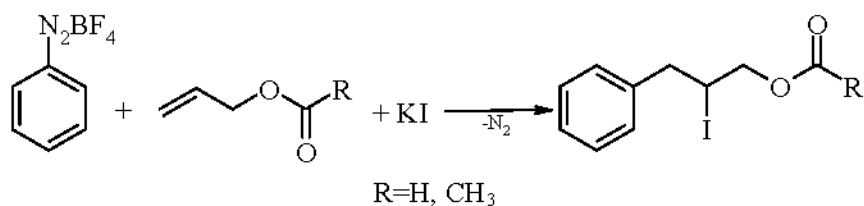
На прикладі взаємодії аліліаніду та акрилонітрилу з хлоридом 2-хлорбензолдіазонію підтверджено значно нижчу реакційну здатність алільних систем в порівнянні з похідними акрилової кислоти, що пояснюється резонансною стабілізацією проміжного аралкільного радикалу сусідньою функціональною групою у випадку останніх [81].

Значно менша кількість ненасичених субстратів алільного типу досліджена в реакціях бром- та йодарилування. Алілхлорид, алілформіат, алілацетат та алілізотіоціанат при взаємодії з бромідами арендіазонію утворюють відповідні бромарильовані адукти з виходами на 15-30% нижчими, ніж у випадку хлорарилування [78]:

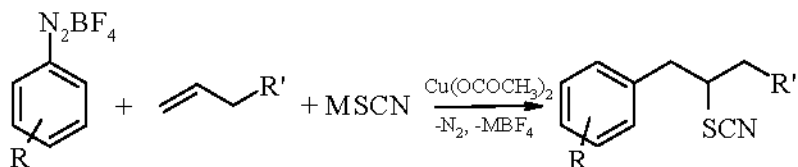


R=H, 2-,3-Cl, 4-NO₂; R'=Cl, NCS, OC(O)H, OC(O)CH₃

а аралкільні йодпохідні на основі алілформіату та аліацетату одержані з виходами лише 13-20% [35]:



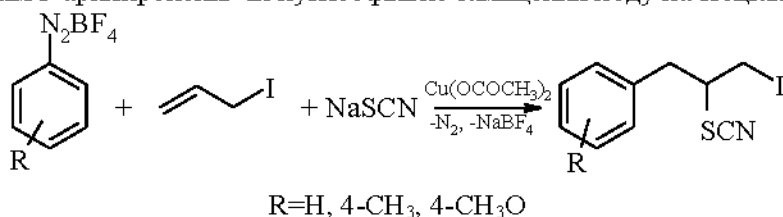
Тіоціанатоарилування алільних сполук вивчено більш детально. Так, взаємодією тетрафлуороборатів арендіазонію з алілгалогенідами, аліловим спиртом та аліловими естерами в присутності тіоціанатів лужних металів одержано адукти тіоціанатоарилування даних ненасичених систем з виходами 30-50% [82,83]:



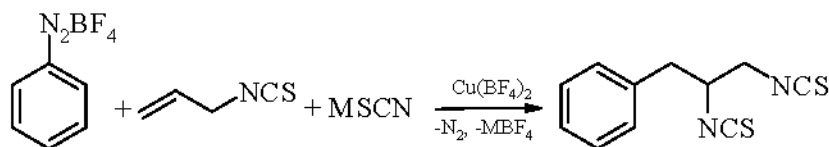
R=H, 3-,4-CH₃, 2-,4-CH₃O, 2-,3-Cl, 2,5-Cl₂; R'=F, Cl, Br, OH, OC(O)H, OC(O)CH₃, OC(O)C₂H₅, OC(O)C₆H₅;
M=K, Na, Li

Реакції каталізуються солями купруму (II) та феруму (II, III). Тетрафлуороборати арендіазонію, що містять нітрогрупу в мета та пара-положеннях фенільного ядра, утворюють продукти тіоціанатоарилування з досить низькими виходами: переважаючим напрямком проходження реакції є їх дедіазоніювання за схемою реакції Зандмейєра.

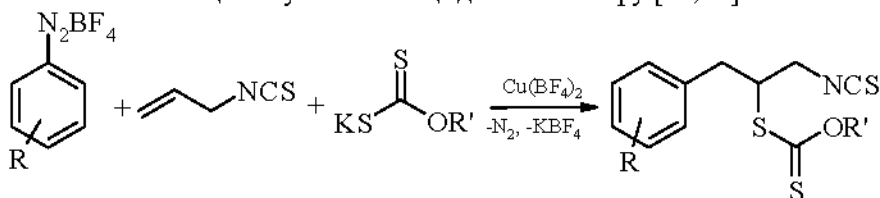
Дослідження тіоціанатоарилування алілідиду показало, що на відміну від хлорарилування, атом йоду не зазнає змін, хоча теоретично можливими маршрутами проходження реакції є елімінування йодоводню з утворенням 3-арилпропенів чи нуклеофільне заміщення йоду на тіоціанатну групу [84,85]:



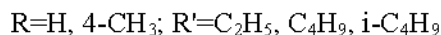
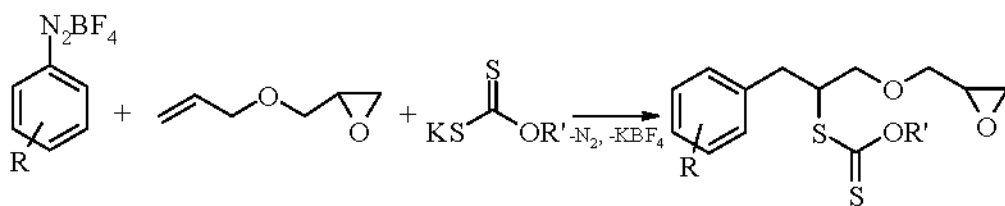
Якщо алілгалогеніди в умовах реакції тіоціанатоарилування утворюють відповідні 2-тіоціанато-1-арен-3-галогенпропани, то у випадку алілізотіоціанату спостерігається прояв амбідентності родан-групи [86]:



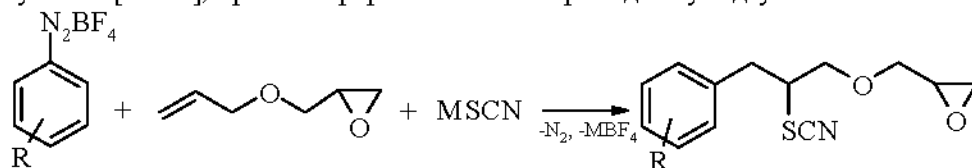
На відміну від акрилатів, реакції ароматичних солей діазонію з алільними сполуками в присутності солей органічних кислот практично не вивчені. На даний час опубліковано лише дві роботи, що стосуються ксантогенатоарилування алілізотіоціанату та алілгліцидилового етеру [87,88]:



R=H, 4-CH₃; R'=C₄H₉, i-C₄H₉

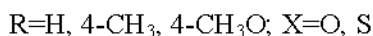
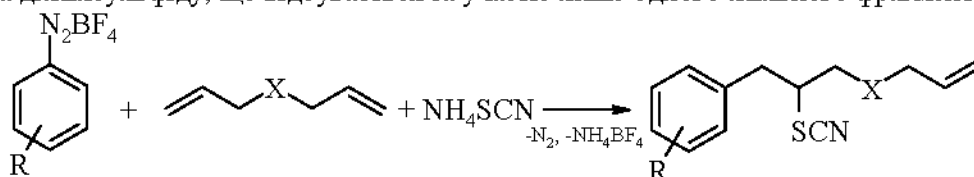


Поряд з продуктами О-алкілдітіокарбонатоарилування утворюються (О-алкіл)арилдітіокарбонати з виходами до 20%. Цікавим є те, що у випадку алілгліцидилового етеру на перебіг реакції фактично не впливає наявність каталізатора – солей купруму (II). Аналогічні закономірності спостерігаються для тіоціанатоарилування даної ненасиченої сполуки: виходи адуктів однакові як в каталітичних, так і в некаталітичних умовах [89-92], проте хлорарилування не проходить у відсутності каталізатора [88]:



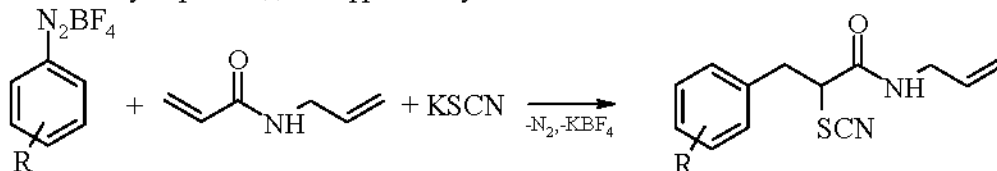
Показано, що в умовах реакцій хлор-, тіоціанато- та алкілксантогенатоарилування не відбувається розкриття оксиранового кільця алілгліцидилового етеру, що у випадку тіоціанатоарилування підтверджено амонолізом відповідних адуктів з утворенням відповідних α-аміноспиртів [89].

Особливий інтерес в плані синтезу нових аралкільних похідних на основі алільних субстратів представляють діалільні системи. Так, авторами робіт [93-96] досліджено тіоціанатоарилування діалілоксида та діалілсульфіду, що відбувається за участю лише одного алільного фрагменту:



Регіоселективність вказаних реакцій підтверджено даними ГЧ, УФ і ЯМР ¹H спектроскопії та високоефективної рідинної хроматографії [95]. Аналогічно, з утворенням моноадуктів, проходить хлорарилування діалілоксида [80].

У випадку нееквівалентних реакційних центрів у молекулах біненасичених субстратів аніонарилування відбувається за участю більш реакційноздатного кратного зв'язку. Даний висновок підтверджено у роботі [97] на прикладі N-алілакриламід, тіоціанатоарилуванням якого одержано N-аліл-3-арил-2-тіоціанатопріонаміди – продукти приєднання арильного радикалу та тіоціанатної групи за місцем розриву кратного зв'язку акриламідного фрагменту:



Таким чином, алільні системи вступають в реакції Меєрвейна та аніонарилування аналогічно похідним α,β-ненасичених кислот, хоча при цьому виявляють нижчу реакційну здатність.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто і узагальнено дані щодо взаємодії ароматичних солей діазонію з похідними α,β-ненасичених кислот і алільними системами в умовах реакцій Меєрвейна та аніонарилування. Розкрито стан та перспективи застосування продуктів цих реакцій в тонкому органічному синтезі для одержання різних класів органічних сполук.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены и обобщены данные о взаимодействии ароматических солей диазония с производными α,β -непредельных кислот и аллильными системами в условиях реакций Меервейна и анионарилирования. Раскрыто состояние и перспективы использования продуктов этих реакций в тонком органическом синтезе для получения различных классов органических соединений.

SUMMARY

The information about interaction of aromatic diazonium salts with α,β -unsaturated acids and allyl systems in the conditions of the Meerwein and anionarylation reactions is considered and generalized. The state and prospects of use of products of these reactions in the thin organic synthesis for receipt of different classes of organic compounds is exposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Meerwein H., Bücher E., Emster K. Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β -ungesättigte carbonylverbindungen. // J. Prakt. Chem. - 1939. - B. 152. - S. 237-266.
2. Рондестведт Х.С. Арилирование непредельных соединений солями диазония (реакция арилирования 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 (галогидариллирование и арилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. // Реакции и методы исследования органических соединений. - М.: ГНТХЛ. - 1962. - С. 286-373.
5. Ганущак Н.И., Стадничук Н.Ф., Гришук Б.Д., Домбровский А.В. О структурной направленности и механизме реакции ароматических солей диазония с сопряженными соединениями // Тез. докл. XI Укр. республ. конф. по орг. химии. - 1971. - Днепропетровск. - С. 82.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Домбровский А.В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна. // Усп. химии. - 1984. - Т. 53. - Вып. 10. - С. 1625-1645.
10. 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.
11. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с солями неорганических и органических кислот // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - Вып. 8. - С. 1349-1353.
12. Обушак Н.Д., Матийчук В.С., Ганущак Н.И.. Синтез гетероциклов на основе продуктов анионарилирования непредельных соединений. I. 2-амино-5-арилметил-1,3-тиазолы // Журн. орг. химии. - 1997. - Т. 33. - Вып. 7. - С. 1081-1083.
13. Домбровский А.В., Терентьев А.П., Юркевич А.М. Галогидариллирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. II. Синтез β -арилалкилкарбоновых кислот // Журн. общ. химии. - 1957. - Т. 27. - №2. - С. 419-421.
14. Пастушак Н.О., Домбровский А.В., Мухова А.Н. Хлорариллирование α -хлорметилакрилата и получение α,β -непредельных кислот и эфиров // Журн. орг. химии. - 1965. - Т. 1. - Вып. 4. - С. 572-575.
15. Пастушак Н.О., Домбровский А.В., Мухова А.Н. Хлорариллирование α -бромметилакрилата и получение α,β -непредельных кислот и эфиров // Журн. орг. химии. - 1965. - Т. 1. - Вып. 10. - С. 1875-1877.
16. Обушак Н.Д., Матийчук В.С., Ганущак Н.И., Бурлак Ю.Э.. Синтез гетероциклов на основе продуктов анионарилирования непредельных соединений. 3. 2-Ариламино-5-арилметил-4-тиазолидоны. // Хим. гетероцикл. соед. - 1998. - №4. - С. 555-559.
17. Обушак Н.Д., Матийчук В.С., Ганущак Н.И.. Синтез гетероциклов на основе продуктов анионарилирования непредельных соединений. II. Способ получения 2,5-дизамещенных 4-тиазолидонов // Журн. орг. химии. - 1998. - Т. 34. - Вып. 5. - С. 266-271.
18. Обушак М., Матийчук В. Бромариллювання етилакрилату та застосування продуктів реакції у синтезі похідних 4-тіазолідону // Вісник Львівського університету. Сер. Хім. - 2001. - Вып. 40. - С. 185-192.
19. Гришук Б.Д. Каталитическое анионарилирование непредельных соединений ароматическими солями диазония // Дис. ... канд. хим. наук. Черновицкий университет. - 1974. - 130 с.

20. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Лука Г.Я. Каталитическое действие хлорида железа (II) в реакции Меервейна // Журн. орг. химии. - 1981. - Т. 17. - Вып. 4. - С. 870-872.
21. Обушак Н.Д. Взаимодействие метилметакрилата с бензолдиазоний хлоридом в присутствии хлорида железа (II) // Журн. орг. химии. - 1998. - Т. 35. - Вып. 2. - С. 328,329.
22. Обушак М.Д. Закономірності редокс-каталітичних реакцій ненасичених сполук з солями арендіазонію: Автореф. дис. ... док. хім. наук: 02.00.03 /ДУ "Львівська політехніка". - Львів, 1999. - 35 с.
23. Пастушак Н.О., Домбровский А.В., Роговик Л.И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XIX. Хлорарилрование α -хлоракрилонитрила. // Журн. общ. химии. - 1964. - Т. 34. - Вып. 7. - С. 2243-2246.
24. Пастушак Н.О., Домбровский А.В. Хлорарилрование α -метилакрилонитрила // Журн. общ. химии. - 1964. - Т. 10. - Вып. 10. - С. 3111-3115.
25. Федоров Б.С., Прибыткова Л.Г., Канищев М.И., Домбровский А.В. Реакции акрилонитрила с галогенидами бензо-1,4-диоксан-6-илдиазония // Журн. орг. химии. - 1973. - Т.9. - Вып. 7. - С. 1488-1490.
26. Школьник Я.С., Домбровский А.В., Роговик Л.И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XXXIV. Хлорарилрование акриламида. Амиды α -хлор- β -арилпропионовых и β -арилакриловых кислот. // Журн. орг. химии. - 1967. - Т. 4. - Вып. 2. - С. 229-231.
27. Скоробогатова Е.В., Карташов В.Р. Реакции родана и галогенроданов с непредельными соединениями // Усп. химии. - 1998. - Т. 67. - Вып. 5. - С. 474-485.
28. Найдан В.М., Найдан Г.Д. Родангруппа в реакции Меервейна. // Журн. орг. химии. - 1974. - Т. 10. - Вып. 3. - С. 664,665.
29. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование эфиров акриловой и метакриловой кислот // Журн. общ. химии. - 1989. - Т. 59. - Вып. 5. - С. 1969-1972.
30. Гришук Б.Д. Реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів: Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.03. - ДУ "Львівська політехніка". Львів. - 1995. - 383 с.
31. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63. - Вып.10. - С. 2335-2341.
32. Горбовой П.М., Нивалов В.Н., Проданчук Н.Г., Синченко В.Г., Гришук Б.Д. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства 1-тиоцианато-1-алкоксикарбонил-2-арилэтанов // Хим.-фарм. журн. - 1990. - Т. 24. - №2. - С. 139,140.
33. Обушак Н.Д., Матійчук В.С., Ганущак Н.И., Мартяк Р.Л. Метод синтеза 4-амино-5-арилметил-2-бромтиазолов // Хим. гетероцикл. соед. - 1997. - №8. - С. 1142,1143.
34. Матійчук В.С. Циклізації продуктів галогенарилування акролеїну і похідних акрилової кислоти з S,N-нуклеофілами: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03 /ДУ "Львівська політехніка". - Львів, 2001. - 19 с.
35. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Полищук О.П. Иодарилрование непредельных соединений. // Журн. орг. химии. - 1984. - Т. 20. - Вып. 3. - С. 654,655.
36. Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Полищук О.П. Иодарилрование акрилонитрила и эфиров акриловых кислот солями арилдиазония. // Журн. орг. химии. - 1986. - Т. 22. - Вып. 4. - С. 2554-2558.
37. Полищук О.П. Иодарилрование непредельных соединений: Автореф. ... дис. канд. хим. наук: 02.00.03 /Львов, 1988. - 16 с.
38. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. О взаимодействии α -хлорстирола с тетрафтороборатом 4-нитрофенилдиазония в присутствии тиоцианата калия // Вестник Львовского университета. Сер. хим. - 1989. - Вып. 30. - С. 74-78.
39. Билая Е.Е., Ганущак Н.И., Обушак Н.Д., Гришук Б.Д., Паздерский Ю.А., Бельферман А.Л. Взаимодействие α,β,β -трифторстирола с тетрафтороборатами арилдиазония в присутствии тиоцианата калия // Журн. общ. химии. - 1986. - Т. 56. - Вып. 8. - С. 1916-1917.
40. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование α,β,β -трифторстирола // Журн. орг. химии. - 1997. - Т. 33. - Вып. 7. - С. 1068-1071.
41. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. Этилксантогенатогруппа в Реакции Меервейна // Журн. орг. химии. - 1978. - Т. 14. - Вып. 9. - С. 2010, 2011.
42. Найдан В.М., Найдан Г.Д. О,О-Диэтилдитиофосфатогруппа в реакции Меервейна // Журн. общ. химии. - 1978. - Т. 48. - Вып. 12. - С. 2787, 2788.
43. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Сви́дерская 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.
44. 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 // Журн. общ. химии. - 1996. - Т. 66. - Вып. 4. - С. 635-638.

45. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я., Каспрук Б.И. Реакции ароматических солей диазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот в присутствии О,О-диэтилдитиофосфатной группы // Журн. общ. химии. - 1997. - Т. 67. - Вып. 3. - С. 387-391.
46. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Власик Л.И., Кудрик Е.Я., Блиндер А.В. Синтез и противомикробные свойства эфиров 2-алкил-3-арил-2-(О-алкилдитиокарбамато) пропионовой кислоты // Хим.-фарм. журн. - 1996. - Т. 30. - №11. - С. 46-48.
47. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Власик Л.И., Кудрик Е.Я., Блиндер А.В. Синтез и противомикробные свойства 1-(О,О-диэтилдитиофосфато-1-алкоксикарбонил-2-фенилэтанов // Хим.-фарм. журн. - 1998. - Т. 32. - №1. - С. 34,35.
48. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Свицерская Л.П. Дитиокарбаматоарилрование непредельных соединений // Тез. докл. XVII Всесоюзной конф. «Синтез и реакционная способность органических соединений серы». - Тбилиси. - 1989. - С. 163.
49. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Реакция тетрафтороборатов арилдиазония с акрилонитрилом в присутствии солей N,N- диэтилдитиокарбаминевой кислоты // Укр. хим. журн. - 1995. - Т. 61. - №5. - С. 61-64.
50. Горбовий П.М., Ганущак М.І., Фальфушинська Г.І., Загричук Г.Я., Гришук Б.Д. Дослідження реакції тетрафтороборату арилдіазонію з акриламідом у присутності N,N-діетилдтіокарбамату натрію в каталітичних умовах методом високоефективної рідинної хроматографії // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хім. - 2000. - Вип. 4. - С. 3-10.
51. Horbovy P., Falfushynska H., Zagrichuk G. High performance liquid chromatography in investigation products of reaction N,N-diethyldithiocarbamatoarylation of acrylamide. // Poster of IV conference of chromatography. - Torun` (Poland). - 1999. - P. 247.
52. Ганущак Н.И., Гришук Б.Д., Ташук К.Г., Немеш А.Ю., Домбровский А.В. Реакции хлористого бифенилбисдиазония и его производных с непредельными соединениями // Журн. орг. химии. - 1972. - Т. 8. - Вып. 12. - С. 2549-2558.
53. Ганущак Н.И., Прокопишин И.Ю., Фоменко Г.П., Немеш В.Г. Взаимодействие коричных и циннамилиденуксусной кислот некоторыми ароматическими тетразонийхлоридами // Укр. хим. журн. - 1983. - Т. 49. - Вып. 1. - С. 76-78.
54. Ганущак Н.И., Федорович И.С., Обушак Н.Д., Гнатюк Л.С., Прокопишин И.Ю. Взаимодействие метиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот с бисдиазотированными диаминами дифенилового ряда. // Журн. орг. химии. - 1982. - Т. 28. - Вып. 8. - С. 1727-1732.
55. Федорович И.С., Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Ганущак Н.И. Хлорарилрование непредельных соединений 4,4'-бисдиазоний-3,3'-дихлордифенилметан дихлоридом // Журн. орг. химии. - 1996. - Т. 32. - Вып. 3. - С. 400-402.
56. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Лесюк 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.
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., 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.
59. Ляхович М.Б. Тетрахлорокупрати (II) арендіазонію в реакції хлорарилування ненасичених сполук: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03. - Львів, 1997. - 151 с.
60. Mykola D. Obushak, Mykhaylo V. Lyakhovych, Mykola I. Ganushchak. Arendiazonium Tetrachlorocuprates (II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer Reaction. // Tetrahedron Lett. - 1998. - V. 39. - P. 9567-9570.
61. Казицына 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.
62. 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.
63. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Федорович И.С., Ганущак Н.И. 1-Антрахинондиазоний тетрачлорокупрат (II) и его дедиазонирование // Журн. орг. химии. - 1997. - Т. 33. - Вып. 3. - С. 392-394.
64. Ляхович М.Б., Федорович И.С., Обушак М.Д., Ганущак М.І. Тетрахлоркупрати біфенілтетразонію в реакціях хлордедіазоніювання // Вісник Львівського університету. Сер. хім. - 1992. - Вип. 32. - С. 113-116.
65. Doyle M.P., Siegfried B., Elliott R.C., Dellaria J.F. Alkyl Nitrite-Metal Halide Deamination Reactions. 3. Arylation of Olefinic Compounds in the Deamination of Arylamines by Alkyl Nitrites and Copper(II) Halides. A Convenient and Effective Variation of the Meerwein Arylation Reaction // J. Org. Chem. - 1977. - V. 42. - P. 2431-2436.
66. Adel Al., Salami B.Aol., Rubler H. Chimie organometallique VI. Reaction de Meerwein IV. Aspects mecanistigues // Bull. Soc. Chim. Fr. - 1976. - N 5-6. - P. 934-938.

67. Исаев С.Д., Юрченко А.Г., Чернова Ю.С., Мраморнова С.А. Изучение стереохимии хлорариллирования эфиров фумаровой и малеиновой кислот // Журн. орг. химии. - 1972. - Т. 8. - Вып. 10. - С. 2054-2057.
68. Обушак Н.Д., Ляхович М.Б., Ганущак Н.И. Стереохимия реакции Meerweina. Хлорариллирование фенилацетилена // Журн. орг. химии. - 1993. - Т. 29. - Вып. 4. - С. 731-734.
69. Обушак Н.Д. Тиоцианатоариллирование этилового эфира фумаровой кислоты // Журн. орг. химии. - 1998. - Т. 34. - Вып. 10. - С. 1576,1577.
70. Brunner H., Blüchel C., Doyle M.P. Copper Catalysts with Optically Active Ligands in the Enantioselective Meerwein Arylation of Activated Olefins. // J. Organomet. Chem. - 1997. - V. 541. - P. 89-95.
71. Гришук Б.Д., Горбовий П.М. Синтез фізіологічно активних речовин на основі реакції аніонарилювання та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хім. - 1997. - Вып. 1. - С. 3-19.
72. Гришук Б.Д., Власик Л.І., Блиндер О.В., Горбовий П.М., Кудрик Є.Я. Синтез нових антимікробних препаратів на основі реакції аніонарилювання // Тези доп. XVIII Української конференції з органічної хімії. Дніпропетровськ. - 1998. - С. 421.
73. Allard M., Levisalles J. Chimie organometallique. I. Reaction de Meerwein. I. Etude stereochemique // Bull. Soc. Chim. France. - 1972. - №5. - P. 1921-1925.
74. Allard M., Levisalles J. Chimie organometallique. II. Reaction de Meerwein. I. Arylation des ketones // Bull. Soc. Chim. France. - 1972. - №5. - P. 1926-1931.
75. Adel Al., Salami B.Aol., Levisalles J., Rubler H. Chimie organometallique V. Reaction de Meerwein III. Arylation de cetonnes et de leurs derives // Bull. Soc. Chim. France. - 1976. - N 5-6. - P. 900-933.
76. Обушак Н.Д., Карп'як В.В., Ганущак Н.И. Взаимодействие аллилхлорида и аллилацетата с хлоридами арилдиазония. // Вест. Львов. у-та. Серия: химия. - 1987. - Вып. 28. - С. 71-73.
77. Карп'як В.В., Обушак Н.Д., Тихонов В.П., Ганущак Н.И. Взаимодействие аллилформиата с солями диазония // Вестн. Львов. ун-та. Сер. Хим. - 1989. - Вып. 30. - С. 89-92.
78. Карп'як В.В. Аніонарилювання алільних сполук та вінілциклопропанів солями діазонію: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03 /ДУ "Львівська політехніка". - Львів, 1996. - 22 с.
79. Ганущак М.І., Карп'як В.В. Алільні сполуки в реакції Meerweina: реакційна здатність і синтетичні аспекти. //Тези доп. XVIII Укр. конф. з орган. хімії. Дніпропетровськ. - 1998. - Ч. 2. - С. 317.
80. Карп'як В.В., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. Хлорариллирование аллилового спирта и его эфиров. //Журн. орг. химии. - 1994. - Т. 30. - Вып. 11. - С. 1608-1615.
81. Карп'як В.В., Ганущак М.І., Венгржановський В.А. Хлорариллювання аліліаніду та порівняльне дослідження його реакційної здатності з акрилонітрилом. //Вісник Львівського університету. Серія хім. - 1997. - Вып. 37. - С. 84-86.
82. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я., Бруш Д.М. Тиоцианато- и хлорариллирование хлористого и бромистого аллилов // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63. - Вып. 7. - С. 1655-1658.
83. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Карп'як В.В., Роговик М.П. Тиоцианатоариллирование аллильных соединений. // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63. - Вып. 8. - С. 1823-1827.
84. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М., Барановский В.С. Реакции тетрафтороборатов арендиазония с иодистым аллилом в присутствии роданида // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - Вып. 6. - С. 995-998.
85. Гришук Б.Д., П.М. Горбовой, Г.Я. Загричук, Л.И. Власик, А.В. Блиндер Синтез, противогрибковые и противобактериальные свойства 2-тиоцианато-1-арил-3-иодпропанов // Хим.-фарм. журн. - 1999. - Вып. 8. - С. 16-17.
86. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Синченко В.Г., Кудрик Е.Я. Синтез и противомикробные свойства тиоцианато-, изотиоцианато- и галогенпроизводных 1-арилпропанов // Хим.-фарм. журн. - 1994. - Т. 28. - №9. - С. 39-41.
87. Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Кудрик Є.Я. О-Бутил(ізобутил)дитіокарбаматоариллювання алілізотиоціанату // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хім. - 1997. - Вып. 1. - С. 29-32.
88. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е. Я. Реакции арендиазонийтетрафтороборатов с аллилглицеридовым эфиром в присутствии хлорида натрия и калиевых солей ксантогенатовых кислот // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68. - Вып. 7. - С. 1186-1188.
89. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с аллилглицеридовым эфиром в присутствии роданид-иона // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - Вып. 6. - С. 999-1001.
90. 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. журн. - 1999. - Т. 33. - Вып. 1. - С. 22,23.
91. Гришук Б.Д., Горбовий П.М. Некаталізована взаємодія солей діазонію з алкенами в присутності зовнішніх нуклеофілів - новий напрямок в хімії ароматичних солей діазонію та ненасичених сполук

- // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хім. - 1998. - Вип. 2. - С. 3-16.
92. Гришук Б.Д., Ганущак М.І. Некаталізовані реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеofilів // Тези доп. Української конференції "Актуальні питання органічної та елементорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі". - Ніжин. - 2002. - С. 16.
93. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендiazония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // Журн. общ. химии. - 2000. - Т.70 - Вып. 5. - С 809-814.
94. Гришук Б.Д., Климишук С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-апілокси(тіо)-пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1999. - Вип. 3. - С. 3-7.
95. Горбовий Петро, Більчук Людмила, Марушій Олександра-Лілія, Загричук Григорій, Гришук Богдан. Дослідження реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з диаліл-оксидом і диалілсульфідом методами ГЧ. УФ-спектроскопії та високоефективної рідинної хроматографії // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє. Щорічник. - Тернопіль. - 1999. - С. 279-285.
96. Загричук Г.Я., Барановський В.С. Дослідження реакції аніонарилювання диалілоксиду і диалілсульфіду. // Тези доп. XVIII Української конференції з органічної хімії. Дніпропетровськ. - 1998. - С. 361.
97. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдiazоний тетрафтороборатаов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид аниона // Журн. общ. химии - 1999. - Т. 69. - Вып. 2. - С. 283-285.

Поступило до Редакції 20.02.2004 р.

*Б.Д. Гришук, В.С. Барановський,
Г.М. Тулайдан, О.Є. Семенюк, П.М. Горбовий*

УДК 547.53:311.37

СИНТЕЗ ПРОДУКТІВ ЗМІШАНОГО АНІОНАРИЛЮВАННЯ ДІАКРИЛАТІВ ГЛІКОЛІВ

Попередніми дослідженнями [1-6] показано, що в умовах реакції аніонарилювання тіоціанатоарилювання діакрилатів гліколів та N,N-метиленабісакриламідом проходить спочатку за одним, а потім за другим кратним зв'язком, відповідно з утворенням моно- і бісадуктів. Ці результати дозволили припустити, що введення моноаніонарильованих адуктів в реакцію з тетрафлуороборатами арендiazонію в присутності інших аніонів дозволить одержувати продукти змішаного аніонарилювання.

Як модельні сполуки нами вибрані діакрилати тетраметилена- і діетиленгліколів, що характеризуються достатньо високою реакційною здатністю в реакції тіоціанатоарилювання [3, 4].

Встановлено, що вказані ненасичені сполуки взаємодіють з тетрафлуороборатами арендiazонію в присутності хлориду натрію і каталітичних кількостей хлориду купруму (II) з утворенням продуктів хлорарилювання за одним кратним зв'язком – 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутанів (1, 2) і 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)-2-акрилоїлоксиетанів (3, 4).

Реакція проходить у водно-ацетоновому (1:2) середовищі при 10÷15⁰С і супроводжується утворенням значних кількостей хлораренів, фенолів і смолоподібних речовин невстановленої будови. Виходи моноадуктів хлорарилювання діакрилатів гліколів досягають 15-20%.

З метою підвищення виходів цільових продуктів було проведено пряме хлорарилювання досліджених ненасичених сполук. Встановлено, що в даному випадку виходи моноадуктів хлорарилювання підвищуються до 25-45%. Слід відзначити, що купрокаталітичне хлорарилювання діакрилатів гліколів аналогічно тіоціанатоарилюванню обмежується стадією моноадуктів (1-4).