

ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

На правах рукопису
УДК 547.315.2+547.556.7+547.557.1

СМАЛИУС
Віктор Васильович

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ 4-ЗАМІЩЕНИХ
1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-2-БУТЕНІВ ТА 1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-1,3-
БУТАДІЄНІВ**

Спеціальність 02.00.03 – органічна хімія

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
кандидат хімічних наук,
професор
Найдан В. М.

Черкаси – 2009

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. АНІОНАРИЛЮВАННЯ, АНІОНАРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ І АРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	10
1.1. Аніонарилювання дієнових вуглеводнів.....	12
1.2. Аніонарилсульфонілювання і арилсульфонілювання аренетенів...	22
1.2.1. Взаємодія ненасичених сполук з аренсульфогалогенідами, сульфінновими кислотами та їх солями.....	23
1.2.2. Реакції ненасичених сполук з солями арендіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду.....	27
РОЗДІЛ 2. АНІОНАРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ СПРЯЖЕНИХ ДІЄНІВ	35
2.1. Хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів хлоридами арендіазонію.....	35
2.2. Аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів ароматичними та жирно-ароматичними триазенами.....	43
РОЗДІЛ 3. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЗАМІСНИКІВ У 4-ЗАМІЩЕНИХ 1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-2-БУТЕНАХ	64
3.1. Взаємодія 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з триетиламіном....	64
3.2. Взаємодія продуктів хлорарилсульфонілювання спряжених дієнових вуглеводнів з вторинними амінами.....	73
3.3. Взаємодія 4-заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів з водним розчином калій гідроксиду.....	80

3.4. Взаємодія 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з натрій сульфідом.....	82
РОЗДІЛ 4. ХЛОРАРИЛЮВАННЯ 1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-1,3-БУТАДІЄНІВ.....	88
4.1. Взаємодія 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з хлоридами арендіазонію.....	89
4.2. Взаємодія 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами.....	96
4.3. Тетрахлорокупрати(II) арендіазонію як хлорарилюючі реагенти.....	101
РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	119
ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	130
ДОДАТКИ.....	149
Додаток А. Дані квантовохімічних розрахунків.....	149
Додаток Б. Гербістатна активність 1-аренсульфоніл-2- <i>R</i> -4-хлоро-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів.....	157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ДМСО	–	диметилсульфоксид, $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$;
ДМФА	–	N,N-диметилформамід, $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{O}$;
КССВ, J	–	константа спін-спінової взаємодії;
мм рт.ст.	–	міліметри ртутного стовпчика;
м.ч.	–	мільйонні частки;
n_D	–	показник заломлення;
T.пл.	–	температура плавлення;
T.кип.	–	температура кипіння;
P	–	тиск;
ЯМР ^1H	–	ядерний магнітний резонанс на атомах Гідрогену;
ІЧ	–	інфрачервона спектроскопія;
$h\nu$	–	опромінення;
Δ	–	нагрівання;
Ar	–	арен;
Ph	–	феніл;
Ac	–	ацетил;
Alk	–	алкіл;
Bu	–	бутил;
Et	–	етил;
Me	–	метил;
Hal	–	галоген.

ВСТУП

Актуальність теми. Значення 1,3-бутадієну та інших спряжених дієнів як вихідних сполук для добування синтетичних каучуків, а також для вивчення взаємного впливу π -зв'язків, загальновідоме. В той же час функціональні похідні 1,3-бутадієну – 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни не вивчені, за винятком надзвичайно нестійкого 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадієну. Відсутні доступні методи синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, які видаються важливими сполуками як для вивчення впливу аренсульфонільної групи на спряжену систему подвійних зв'язків, так і дослідження можливості їх використання в ролі мономерів для полімеризації, кополімеризації з метою одержання модифікованих каучуків і гум на їх основі. 1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієни не вивчались і в реакції Меєрвейна, хоча такий метод є вельми ефективним для одержання сульфоновмісних жирно-ароматичних сполук, які можуть бути використані як синтони в тонкому органічному синтезі, а також як активні гербістати. Саме тому розробка простих та доступних методів отримання 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, вивчення їх хімічних властивостей і можливих напрямків застосування є актуальною проблемою синтетичної органічної хімії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у рамках проекту “Діазореакції з ненасиченими сполуками” (№ держреєстрації 0101U004462, 0102U007104), який входить у координаційний план Міністерства освіти і науки України.

Мета і завдання дослідження. Основна мета роботи полягала у дослідженні хімічної поведінки 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів в умовах реакції Меєрвейна та її модифікованих варіантів, встановленні залежності їх реакційної здатності від природи замісників у ароматичному ядрі, а також розробці доступних методів добування 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів – вихідних продуктів для синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Для досягнення цієї мети передбачалося вирішити такі завдання:

- дослідити взаємодію спряжених дієнів з солями арендіазонію, ароматичними та жирно-ароматичними триазенами в присутності сульфур(IV) оксиду та різноманітних аніонів;
- вивчити реакційну здатність функціональних замісників у 4-заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенах;
- дослідити взаємодію 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з хлоридами арендіазонію, а також виявити можливість застосування 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів і тетрахлокоупратів(II) арендіазонію як альтернативних солям арендіазонію хлорарилуючих реагентів.

Об'єкт дослідження: 4-заміщені 1-аренсульфоніл-2-бутени; 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни; 1-арен-3,3-диметил-1-триазени як альтернативні хлорарилуючі реагенти.

Предмет дослідження: реакції аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів та хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Методи дослідження: органічний синтез, спектральні методи (ЯМР ^1H , ІЧ-спектроскопія), елементний аналіз, квантовохімічні розрахунки.

Наукова новизна одержаних результатів. Встановлено, що бутадієн в присутності сульфур(IV) оксиду та купрум(II) хлориду взаємодіє з хлоридами арендіазонію, з різноманітними замісниками в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях ароматичного ядра з утворенням продуктів 1,4-приєднання аренсульфонільних радикалів і атомів Хлору. Розроблено нові альтернативні методи синтезу продуктів аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів взаємодією 1,3-бутадієну, ізопрену, 2,3-диметил-1,3-бутадієну та 1-хлоро-1,3-бутадієну з ароматичними та жирно-ароматичними триазенами в присутності хлорид-, бромід-, тіоціанат-, О,О-діетилдитіофосфат- та О-етилдитіокарбонатаніонів.

Встановлено, що при взаємодії 4-функціоналізованих аренсульфоніл-бутенів з діетиламіном, морфоліном та діетаноламіном утворюються

сульфоніловмісні третинні аміни, з калій гідроксидом – жирно-ароматичні спирти, а з натрій сульфідом – органічні сульфіди.

З використанням реакції дегідрохлорування 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів триетиламіном в розчині бензену або ацетону розроблено метод синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів. З'ясовано, що при взаємодії аренсульфонілбутадієнів з малеїновим ангідридом утворюються ангідриди 1-аренсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот.

Встановлено, що в умовах реакції хлорарилювання 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни взаємодіють з хлоридами арендіазонію, тетрахлокоупра-тами(II) арендіазонію і 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з виділенням азоту і утворенням продуктів приєднання ароматичних радикалів і атомів Хлору по найбільш віддаленому від аренсульфонільної групи подвійному зв'язку. Показана можливість застосування 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів як ефективних аніонарилсульфонілюючих реагентів для спряжених дієнів і хлорарилюючих реагентів для 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Практичне значення одержаних результатів. Створені нові методи синтезу продуктів реакції аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів. Розроблено методи одержання 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів – вихідних продуктів для синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, які можуть бути використані для добування високомолекулярних сполук з іонообмінними властивостями, а також нових видів синтетичних каучуків і гум на їх основі. Сульфоніловмісні третинні аміни та сульфіди на основі 4-заміщених 1-арен-сульфоніл-2-бутенів можуть бути використані як синтони в тонкому органічному синтезі, а також як потенційно біологічно активні речовини. Розроблені модифіковані варіанти реакції хлорарилювання 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Виявлена висока гербістатна активність деяких 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів по відношенню до плоскухи звичайної (*Echinochloa crus galli* L.), щиріці загнутої (*Amaranthus retroflexus* L.) та лободи білої (*Chenopodium album* L.).

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, експериментальна частина роботи, інтерпретація спектральних характеристик та висновки щодо будови синтезованих сполук виконані особисто автором. Постановка задачі, аналіз та обговорення результатів досліджень проведені разом із науковим керівником професором В. М. Найданом. Дослідження кополімеризації 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з ізопреном проводилися спільно із співробітниками відділу олігомерів та синтетичних каучуків Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України під керівництвом завідувача відділу олігомерів та синтетичних каучуків, к.х.н. В. К. Грищенка, за що йому автор щиро вдячний. Дослідження гербістатної активності 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів проведені в лабораторії гербології кафедри землеробства та гербології Національного аграрного університету (м. Київ) д. с/г н., проф. Ю. П. Манько та к.х.н., доц. Я. П. Шатурським, за що автор висловлює їм щиро подяку. Автор вдячний д.х.н., проф. М. Д. Обушаку (Львівський національний університет ім. І. Франка), д.х.н., проф., вченому секретарю ІОХ НАН України Вовку М. В. (м. Київ) за надані консультації та д.х.н., проф. Б. П. Мінаєву (Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького) за допомогу при проведенні квантовохімічних розрахунків.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на XVIII-XX Українських конференціях з органічної хімії (Дніпропетровськ, 1998; Львів, 2001; Одеса, 2004), Міжнародному симпозиумі присвяченому 100-річчю з дня народження академіка О. В. Кірсанова (Київ, 2002), Українській конференції “Актуальні питання органічної та елементо-органічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі” (Ніжин, 2002), Українських конференціях “Домбровські хімічні читання” (Черкаси, 2003; Чернівці, 2005; Тернопіль, 2007), Міжнародній конференції студентів та аспірантів “Сучасні напрямки розвитку хімії” (Одеса, 2004), Міжнародній науково-практичній конференції “Науковий потенціал світу 2004”

(Дніпропетровськ, 2004), міжвузівській науковій конференції “Черкаські хімічні читання – 2006” (Черкаси, 2006), а також на наукових конференціях викладачів і співробітників Черкаського національного університету (1996-2008).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 12 статей у наукових журналах, тези 17 доповідей на конференціях та одержано 2 патенти України на винаходи.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що нараховує 146 найменувань та двох додатків. Загальний обсяг дисертації 160 сторінок, у тому числі 30 стор. таблиць, 12 стор. додатків, 19 стор. – бібліографія.

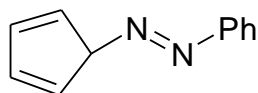
РОЗДІЛ 1

АНІОНАРИЛЮВАННЯ, АНІОНАРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ І АРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

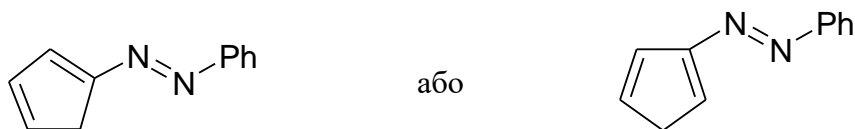
Арендіазонієві солі, відкриті П. Грісом в 1858 році, знайшли широке застосування для одержання азобарвників [1] та заміщених бензенів [2]. Використовуючи солі арендіазонію, Т. Зандмейер у 1897 році зробив спробу синтезувати аренпохідні ацетилену, хоча, замість очікуваного толану, отримав хлоробензен. Вивчаючи цю реакцію, він розробив метод одержання хлораренів із солей арендіазонію (реакція Зандмейєра) [3].

Особливого значення арендіазонієві солі набули в реакціях з ненасиченими сполуками, в яких в залежності від будови субстрату і, особливо, від умов реакції (рН середовища, розчинник, каталізатори), можуть утворюватись різноманітні продукти [4]. За характером цільових продуктів взаємодії солей арендіазонію з ненасиченими сполуками розрізняють два типи реакцій: 1) азосполучення; 2) реакції з втратою Нітрогену діазогрупи.

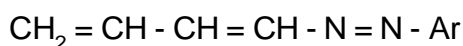
Азосполучення з ненасиченими сполуками вперше було описане в 1900 році І. Тіле [5], який помітив, що циклопентадієн при охолодженні взаємодіє з хлоридом фенілдіазонію без виділення азоту з утворенням забарвленої речовини, що, на його думку, була продуктом заміщення одного із атомів Гідрогену метиленової групи на азогрупу:



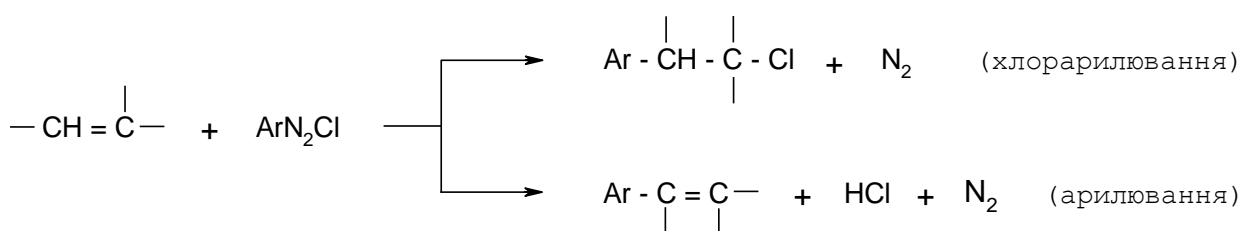
Проте, така будова продукту реакції не була доведена. Пізніше, А. П. Терентьев зі співробітниками [6] на основі теоретичних міркувань запропонував для отриманого продукту реакції одну з структур:



К. Мейер [7] в 1919 році встановив, що дієни зі спряженою системою подвійних зв'язків утворюють з хлоридами 4-нітро- та 2,4-динітрофеніл-діазонію забарвлені кристалічні продукти, яким він приписав структуру азосполук:



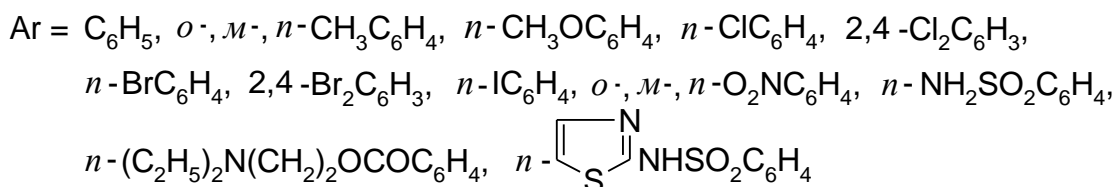
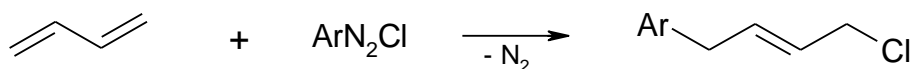
Реакція хлоридів арендіазонію з ненасиченими сполуками в присутності солей Купруму(II) у водно-ацетоновому середовищі з виділенням азоту діазогрупи була відкрита незалежно один від одного К. Шустером і Г. Меєрвейном [4] в 1935 році і вперше описана в 1939 році Г. Меєрвейном [8]. Було встановлено, що в результаті її перебігу відбувається або приєднання арильного радикала і атома Хлору до подвійного зв'язку ненасиченої сполуки (реакція хлорарилування), або ж атом Гідрогену біля sp^2 -атома Карбону заміщується на арильну групу (реакція арилювання).



Знайдені реакції широко застосовуються в синтетичній органічній хімії, і відображені в декількох сотнях публікацій, які стосуються процесів хлорарилування і арилювання алкенів, дієнів, галогеналкенів, ацетиленів, ненасичених альдегідів і кетонів тощо, а також узагальнені в оглядах [4, 9-12].

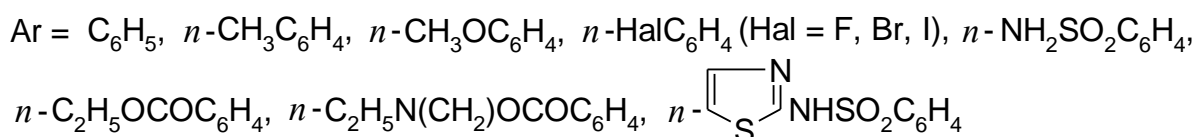
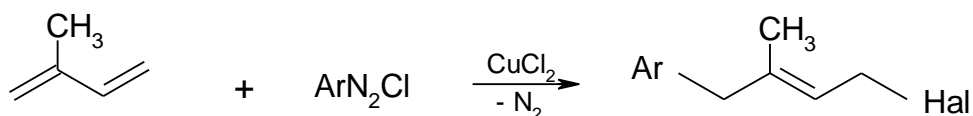
1.1. Аніонарилювання дієнових вуглеводнів

Взаємодія кумульованих і ізольованих дієнів з солями діазонію в літературі [4, 9, 10] не описана. Реакції спряжених дієнів з ароматичними солями діазонію вивчені досить детально [4, 11-14]. Зокрема, А. В. Домбровським і А. П. Терентьєвим [12, 15-18] було встановлено, що бутадієн утворює з хлоридами арендіазонію продукт хлорарилування, причому арильний радикал і атом Хлору приєднуються до дієну в положення 1 і 4 з утворенням 4-хлоро-1-аренбут-2-єнів (виходи 30-75%):

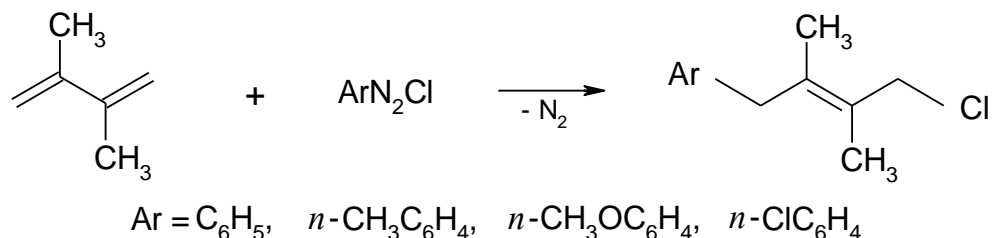


З хлоридами феніл-, толіл-, анізил-, хлорофеніл-, бромфеніл- і йодфенілдіазонію вищі виходи продуктів одержуються в слабко кислому (рН 4-5), а з солями діазонію з електронегативними замісниками в ароматичному ядрі – в сильно кислому (рН 1-3) середовищі [16].

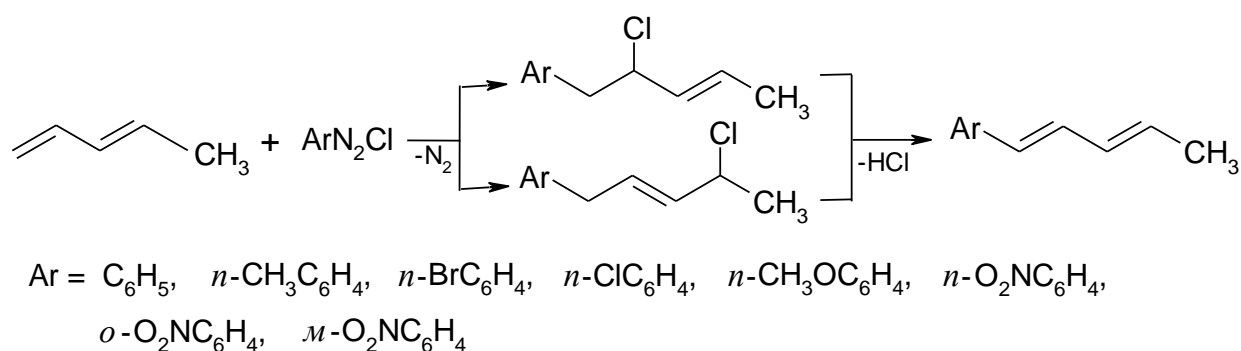
Подібно до бутадієну в реакцію з хлоридами арендіазонію вступає ізопрен, також утворюючи продукти 1,4-приєднання. При цьому ароматичний радикал приєднується до атома Карбону в положенні 1, а галоген – в положенні 4, з утворенням 4-хлоро-2-метил-1-аренбут-2-єнів (виходи 45-72%) [17, 19-21]:



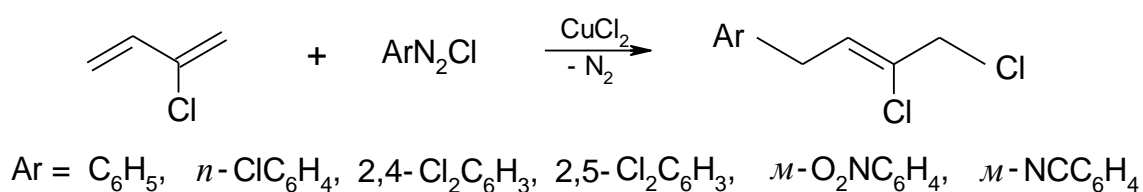
Хлорарилювання діізопропенілу перебігає аналогічно дивінілу та ізопрену і приводить до утворення 4-хлоро-2,3-диметилбут-2-енів з виходами 50-58% [22]:



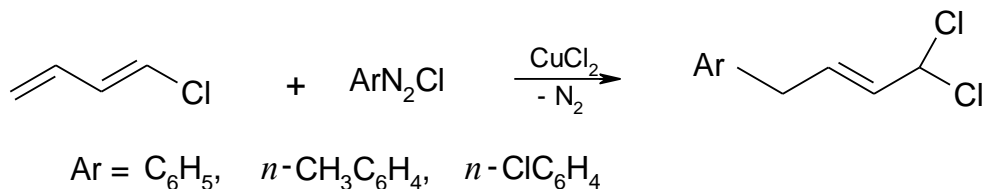
При взаємодії хлоридів арендіазонію з піпериленом, як правило має місце приєднання радикала Ar^\bullet до метиленової групи. Натомість атом Хлору діазосполуки приєднується як до 2-, так і до 4-положення спряженої системи, даючи суміш аренхлоропентенів (загальний вихід 40-70%), які є досить нестійкими, і в процесі їх виділення або очищення елімінують HCl , утворюючи 1-аренпента-1,3-дієни [23]:



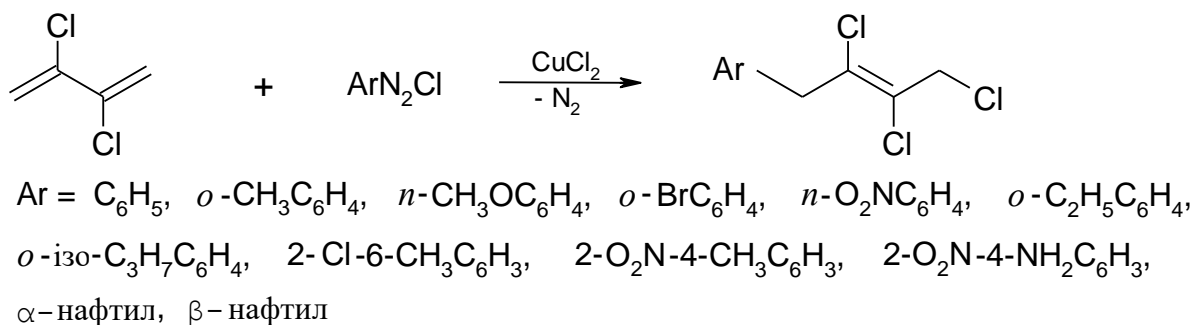
Хлориди арендіазонію реагують з моно- і дихлорозаміщеними дієнами, утворюючи з високими виходами продукти 1,4-приєднання. Так, при взаємодії з хлоропреном ароматичний радикал приєднується, до атома Карбону в положенні 4, а атом Хлору – в положенні 1, з утворенням 1,2-дихлоро-4-аренбут-2-енів (виходи 45-70%) [11]:



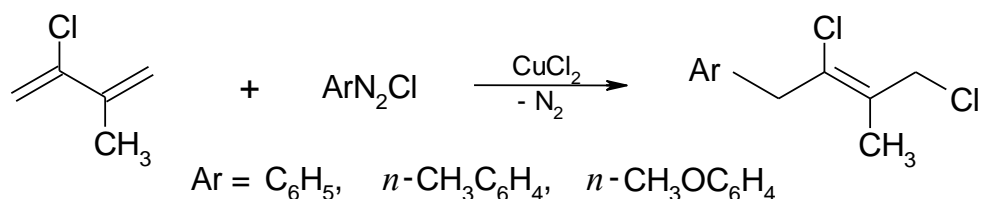
1-Хлоро-1,3-бутадиєн [24] також активно реагує з хлоридами арендіазонію за схемою приєднання ароматичного радикала до метиленової групи, а хлору – до хлорометиленової групи дієнової системи:



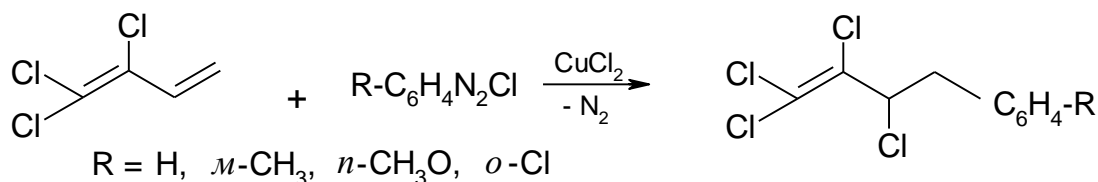
При взаємодії 2,3-дихлоробута-1,3-дієну [25-27] з хлоридами арен- та нафтилдіазонію виділені відповідно 1-арен- та 1-(α -нафтил)- і 1-(β -нафтил)-2,3,4-трихлоробут-2-ени з виходами 17-81%:



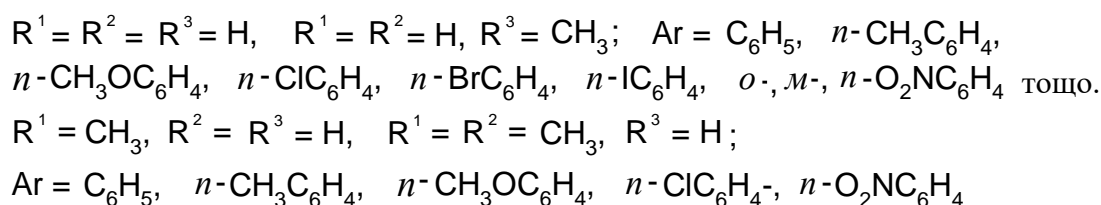
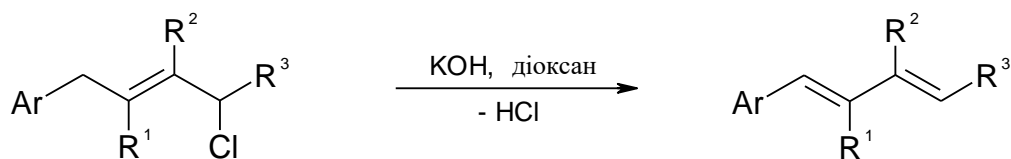
2-Хлоро-3-метилбута-1,3-дієн [28] реагує з хлоридами арендіазонію з утворенням 1-арен-2,4-дихлоро-3-метилбут-2-енів з виходами 60-84%:



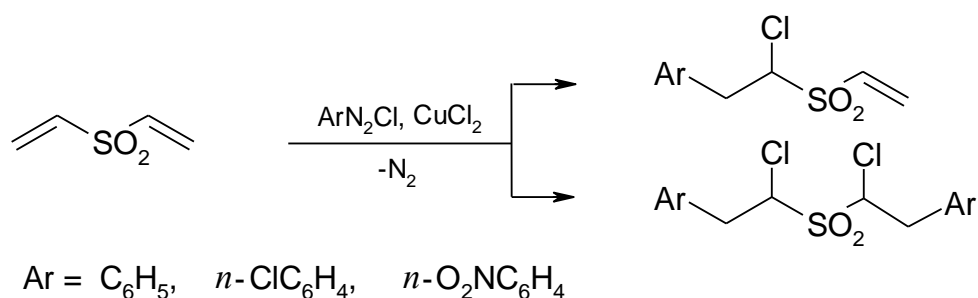
На відміну від моно- і дихлорозаміщених дієнів хлорарилування 1,1,2-трихлоробута-1,3-дієну [29] відбувається по найвіддаленішому від дихлорометиленової групи подвійному зв'язку, тобто в положення 3,4:



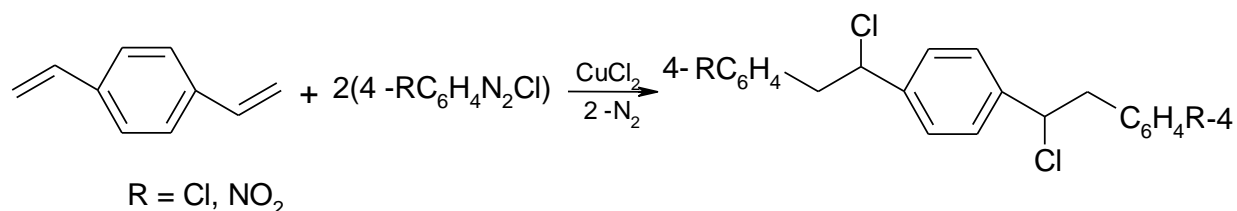
Хлораренбутени, що утворюються при хлорарилюванні спряжених дієнів, легко дегідрохлоруються при нагріванні з порошкоподібним калій гідроксидом в діоксані [12, 22, 30, 31]. Спосіб дозволив здійснити дегідрохлорування хлораренпохідних, синтезованих на основі бутадієну [16], піперилєну [23], ізопрєну [19] і діізопрєнілу [22], і отримати 1-арєн-1,3-бутадієни (78-98 %), 1-арєн-1,3-пєнтадієни (33-90 %), 2-метил-1-арєнбутадієни-1,3 (45-72 %) і 2,3-диметил-1-арєнбутадієни-1,3 (30-80 %) відповідно:



Авторами роботи [32] встановлено, що хлорарилювання дивінілсульфону, в якому майже відсутнє π,π -спряження, проходить як по одній, так і по обох вінільних групах:

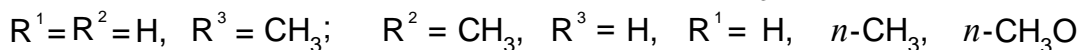
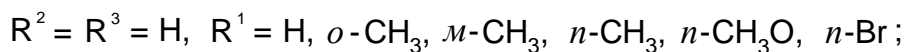
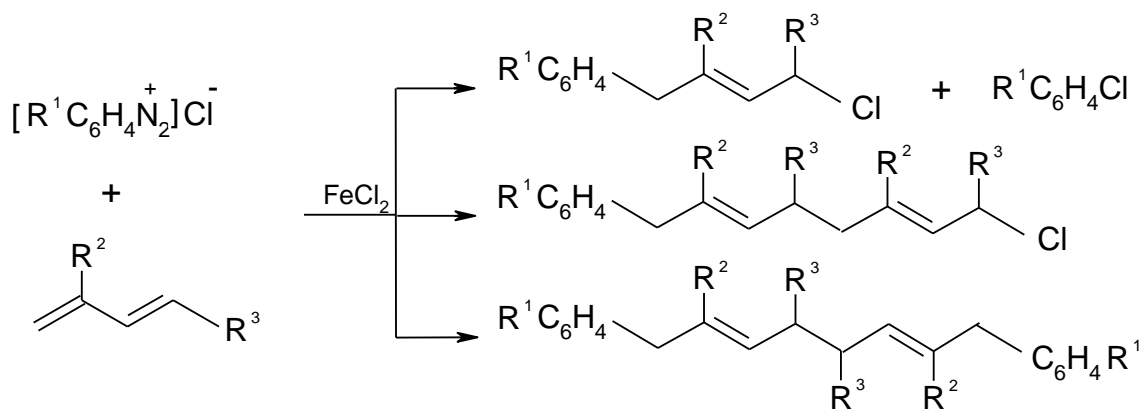


4,4'-Дивінілбензен взаємодіє з діазотованими n -хлор- та n -нітроанілінами, утворюючи продукти хлорарилювання по обох вінільних групах (виходи 14 і 30%) [10]:



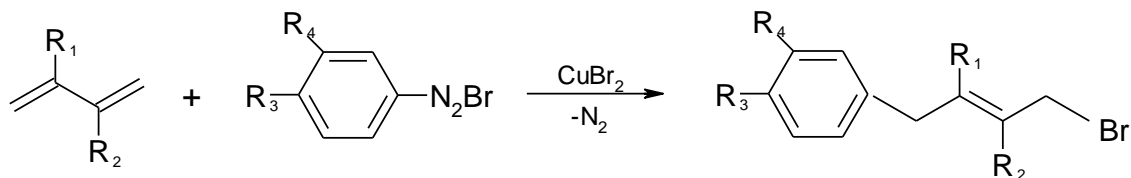
Експериментальними дослідженнями встановлено, що ініціатором реакції Меєрвейна, так само як і реакції Зандмейєра, є Cu^+ , а не Cu^{++} . Відновлення Cu^{++} до Cu^+ може здійснюватись при дії розчинника [33] або субстрату в залежності від рН середовища [10].

Встановлено, що каталізатором реакції Меєрвейна, крім купрум(І) хлориду, може бути і ферум(ІІ) хлорид, який каталізує відразу декілька процесів. Так, при взаємодії 1,3-бутадієну, ізопрену і піперилєну з хлоридами арєндіазонію, окрім продуктів реакції Меєрвейна – 4-хлоро-1-арєнбут-2-єнів і значних кількостей продуктів реакції Зандмейєра, утворюються також теломєри і продукти адитивної димєризації – 1,8-діарєнокта-2,6-дієни (виходи ~ 55%) [34, 35]:



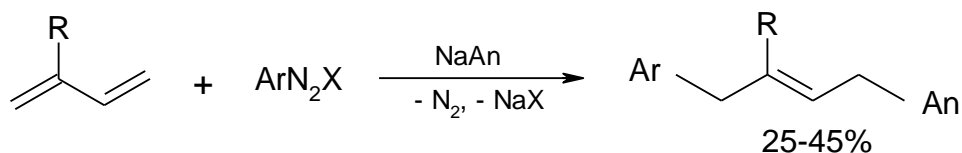
Показано, що солі арєндіазонію незалежно від природи аніона (SO_3H^+ , NO_2^- , BF_4^-) в присутності аніонієдних реагентів утворюють продукти аніонарилювання ненасичєних сполук [10, 36]. Так, спряжені дієни взаємодіють не тільки з хлоридами арєндіазонію, а і з солями діазонію, які містять інші аніони. Наприклад, дивініл [15], 2-хлоро-, 2,3-дихлоро- і

2-хлоро-3-метил-1,3-бутадієни взаємодіють з бромідами арендіазонію (каталізатор CuBr_2) і утворюють 1,4-продукти бромарилування (виходи 20-58%) [29]:



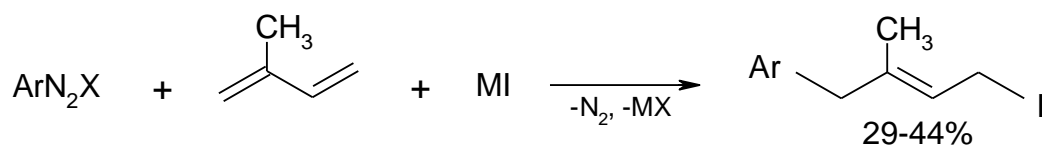
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$; $R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$; $R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{CH}_3$; $R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = R_4 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_3\text{O}$; $R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = R_4 = \text{H}$; $R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = R_4 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$; $R_1 = R_2 = \text{Cl}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$; $R_1 = R_2 = \text{Cl}$, $R_3 = \text{H}$, $R_4 = \text{CH}_3$; $R_1 = R_2 = \text{Cl}$, $R_3 = \text{CH}_3\text{O}$, $R_4 = \text{H}$

Бутадієн і ізопрен [37, 38] також реагують з сульфатами, нітратами і борофлуоридами арендіазонію в присутності натрій нітриту, галогенідів натрію або натрієвих солей карбонових кислот при каталітичній дії купрум ацетату і приєднують в положення 1,4 арильні радикали і аніони відповідних натрієвих солей:



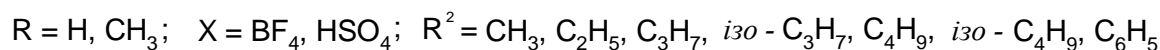
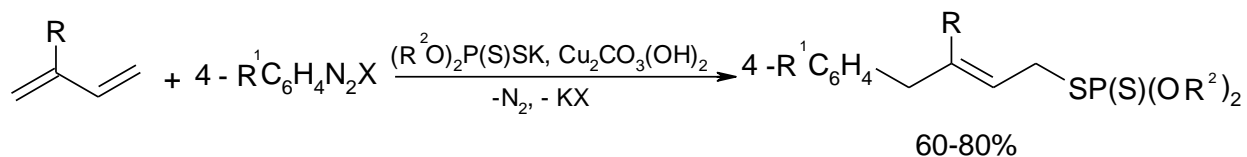
$R = \text{H}$, CH_3 ; $X = \text{SO}_4\text{H}$, NO_3 , BF_4 ; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$;
 $\text{An} = \text{NO}_2$, F , Cl , CH_3COO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}$

Знайдено що, солі арендіазонію вступають в реакцію зі спряженими дієнами в присутності йодид-йону [39] при відсутності каталізатора в розчині ацетону, етилового спирту, ДМСО або ДМФА і води. Зокрема, в таких умовах ізопрен йодарилується в положення 1,4 з утворенням 4-йодо-1-арен-2-метилбут-2-єну [9]:

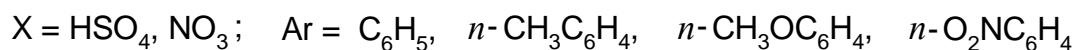
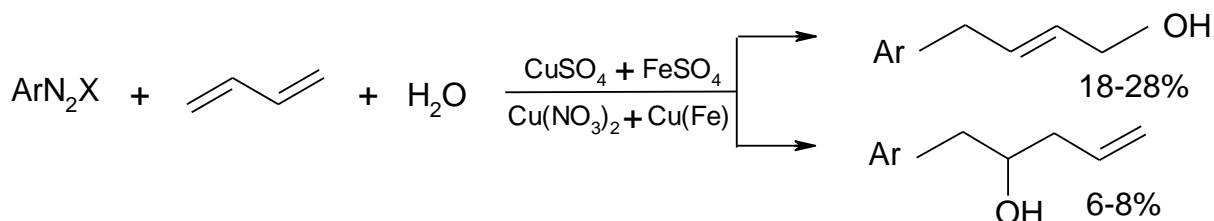


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n(m)\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $X = \text{Cl}$, SO_4H , BF_4 ; $M = \text{K}$, Na , NH_4

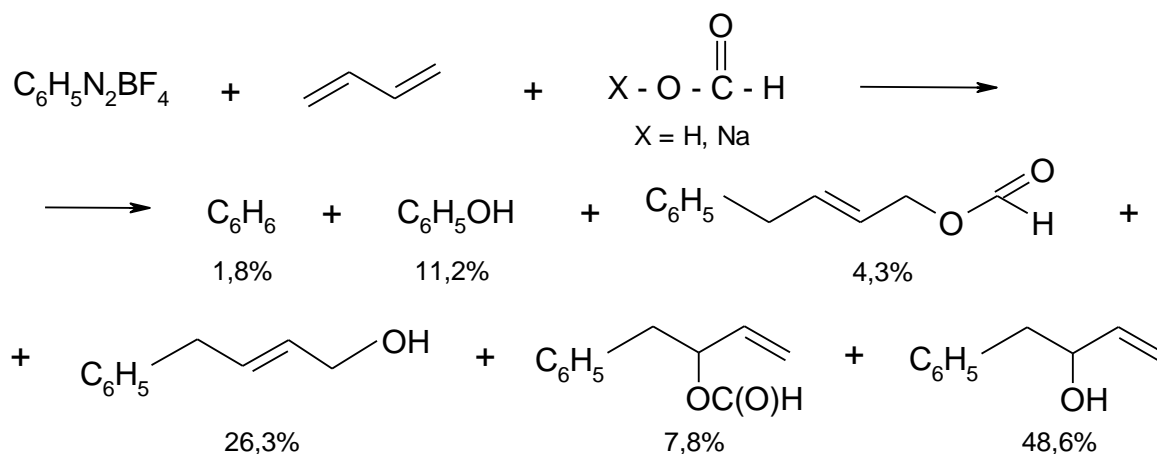
Бутадиєн і ізопрен в присутності калієвих солей O,O-діалкіл(арен)-дитіофосфатної кислоти і дикупрум(II) дигідроксиду карбонату вступають в реакцію з борфлуоридами або сульфатами арендіазонію, і дають відповідні 1-[O,O-діалкіл(арен)-S-дитіофосфат]-4-аренбут-2-ени [40]:



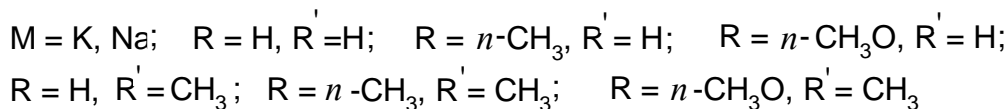
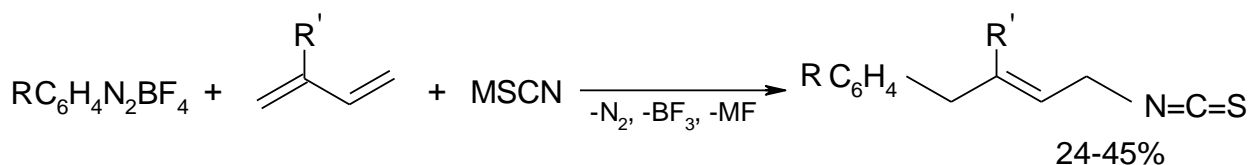
Сульфати і нітрати арендіазонію у водно-ацетоновому розчині в присутності CuSO_4 і FeSO_4 або $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і мідного порошку або залізних ошуків взаємодіють зі спряженими дієнами з утворенням гідроксиаренбутенів. Гідроксиарилування реалізується як в 1,2-, так і в 1,4-положення з переважним утворенням продукту 1,4-приєднання. Так, бутадиєн в цих умовах утворює 4-гідрокси-1-аренбут-2-ени і 2-гідрокси-1-аренбут-3-ени [41]:



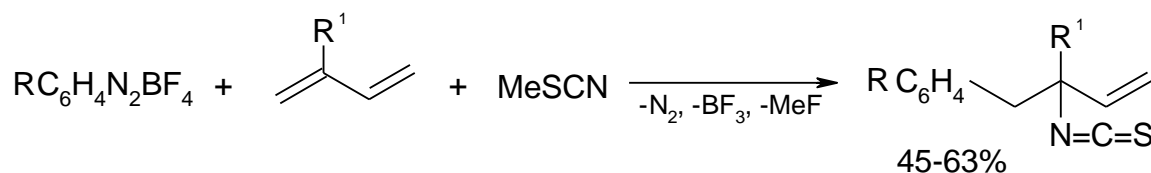
Продукти гідроксиарилування також утворюються при взаємодії ізопрену з борфлуоридами арендіазонію у водно-ацетоновому середовищі. В присутності купрум(II) ацетату при рН 5-7 головним чином утворюються 4-гідрокси-2-метил-1-аренбут-2-ени (I), і з невеликими кількостями 2-гідрокси-2-метил-1-аренбут-3-ени (II) [42]:



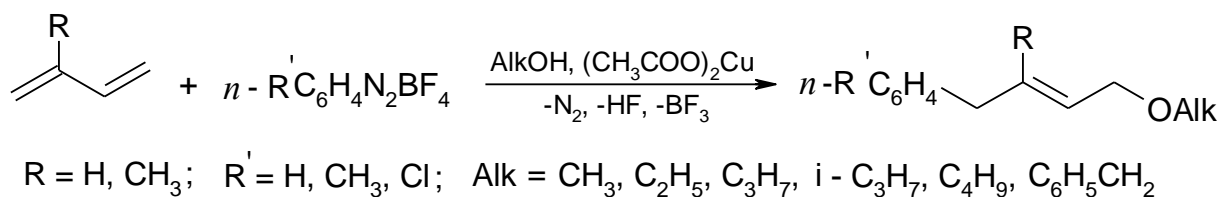
Тетрафлуороборати арендіазонію енергійно взаємодіють з дієновими вуглеводнями в присутності тіоціанатів лужних металів і каталітичних кількостей ацетату, тетрафлуороборату купруму(II) [46-48]. Реакція протікає в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищі при температурі $-30 - -15^\circ \text{C}$ і супроводжується приєднанням арильного радикала і ізотіоціанатної групи в положення 1,4-дієнної системи:



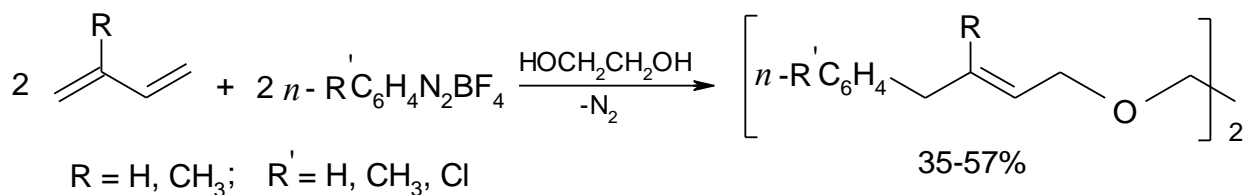
При взаємодії тетрафлуороборатів арендіазонію з дієнами в присутності тіоціанатів лужних металів і каталітичних кількостей солей купруму(II), як показано в роботі [49], проходить приєднання арильного радикала в положення 1, а ізотіоціанатної групи в положення 2 дієнної системи:



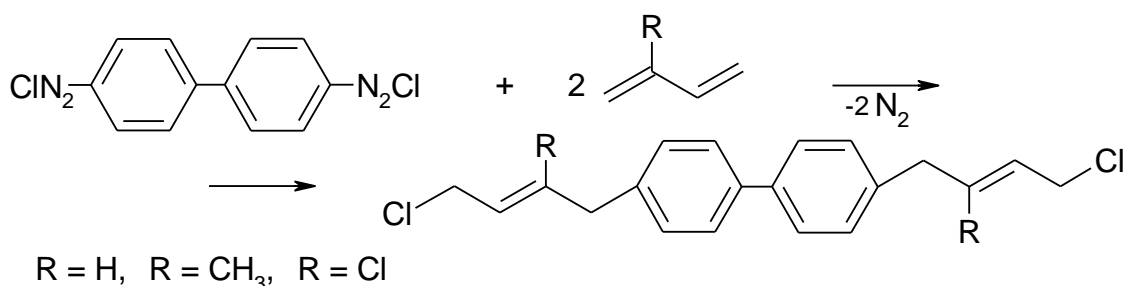
Дивініл і ізопрен взаємодіють з тетрафлуороборатами арендіазонію в присутності в реакційній суміші різноманітних спиртів. Реакція проходить як у ацетоновому, так і водно-ацетоновому середовищі і каталізується флуоридом або ацетатом купруму(II). В разі первинних спиртів утворюються 1-алкокси-4-аренбут-2-ени з виходом 30-50%, вторинні спирти дають нижчі виходи (~ 15%), а третинні – практично в реакцію не вступають [50, 51]:



При наявності етиленгліколю алкоксиарилування дивінілу і ізопрену проходить за участю обох гідроксильних груп [50]:



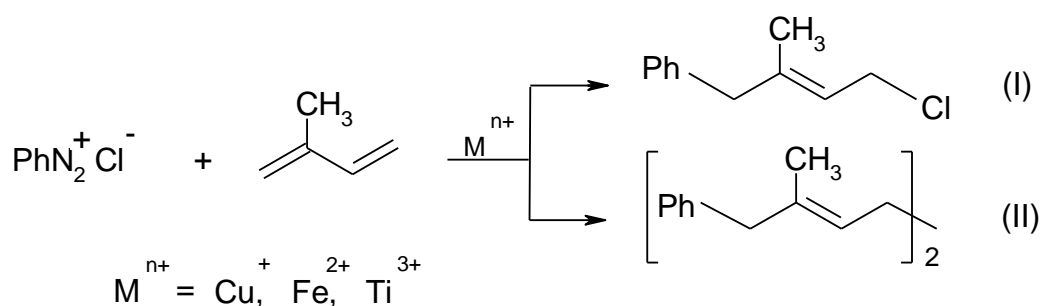
При взаємодії дивінілу і його гомологів з хлоридом біфеніл-*n',n'*-бїсдіазонію, спостерігається приєднання залишків бїсдіазосполуки до спряженого дієну, як правило, в положення 1,4 [52, 53]:



В аналогічних умовах дивініл, ізопрен і хлоропрен в реакції з хлоридами бїсдіазотованих *o*-толідину і *o*-діанїзидину також утворюють продукти приєднання в положення 1,4 (виходи 40-60%) [54].

Спряжені дієни хлорарилуються тетразонійхлоридами, які містять місткові групи між бензеновими ядрами. Реакція проходить за участю обох діазогруп з утворенням продуктів 1,4-приєднання (виходи 50-60%) [55].

Порівняно недавно встановлено, що реакція хлорарилування може перебігати в умовах анодного розчинення деяких металів (Cu, Fe, Ti), яке супроводжується утворенням катіонів, які її каталізують. Так, при електрохімічному відновленні хлориду бензенадіазонію в присутності ізопрену в основному відбуваються процеси хлорарилування (I) (вихід 45%) і адитивної димеризації (II) (вихід 5%) [56]:

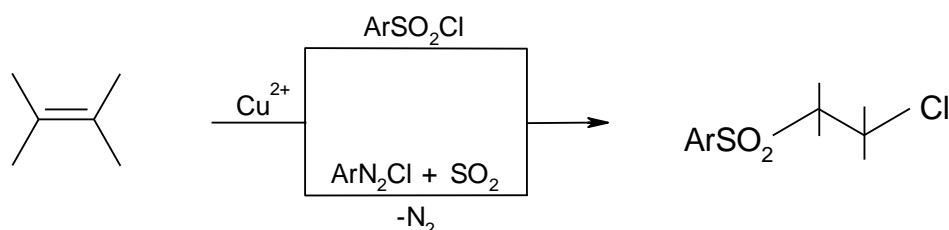


Продукти хлорарилування спряжених дієнів містять високореакційноздатний алільний атом Хлору і тому легко вступають в реакції нуклеофільного заміщення з анілідами ароматичних кислот [57], натрій фосфоноцтовим етером [58], натрій діетилфосфоритом [58], діетиламіном [25, 28, 59], діетаноламіном [60], піперидином [17, 28, 59], морфоліном [28, 59], піролідином [28], натріймалоновим естером [26], натрій ацетоцтовим естером [26] та іншими нуклеофільними реагентами. В результаті утворюються відповідні продукти заміщення, які цікаві як протипухлинні [61], хіміотерапевтичні [62] препарати, а також сполуки з бактерицидною та бактеріостатичною активністю [57].

1.2. Аніонарилсульфонілювання і арилсульфонілювання арен-етенів

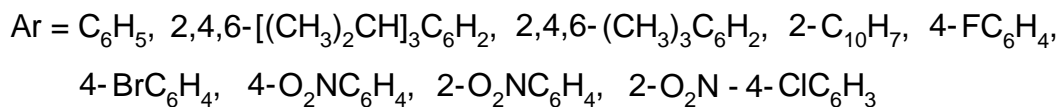
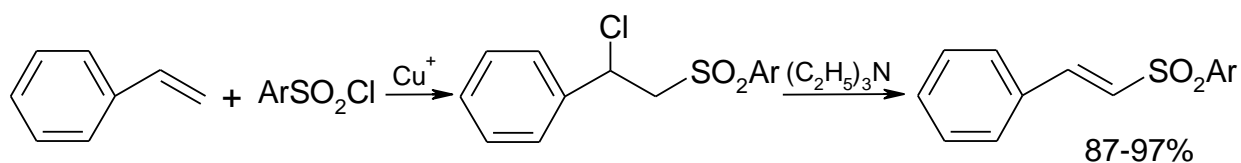
Відомо, що солі арендіазонію в присутності солей купруму(II) взаємодіють з сульфур(IV) оксидом, з утворенням аренсульфохлоридів [63, 64]. В 1964 році М. Ашер і Д. Вофсі [65] встановили, що ненасичені сполуки

в умовах купрокаталізу реагують з аренсульфохлоридами і дають важкодоступні хлоровмісні сульфони (реакція Ашера-Вофсі). Наприкінці 70-х років минулого століття В. М. Найдан і співробітники [66-69] показали, що ненасичені сполуки легко вступають в реакцію з хлоридами арендіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду і солей Купруму(II) з утворенням тих самих продуктів приєднання до подвійного зв'язку:



1.2.1. Взаємодія ненасичених сполук з аренсульфогалогенідами, сульфінними кислотами та їх солями

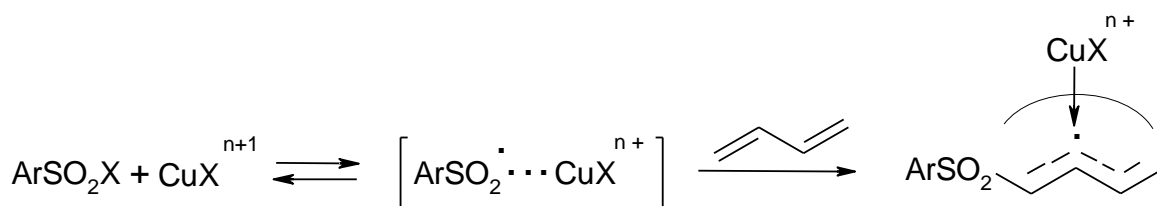
Стирен в присутності каталітичних добавок купрум(I) хлориду та гідрохлориду триетиламіну в розчині ацетонітрилу приєднує аренсульфохлориди [65, 70, 71], утворюючи з виходами 75-96% 1-хлоро-1-феніл-2-аренсульфонілетани, які легко дегідрогалогенуються при дії триетиламіну з утворенням стириларенсульфонів:



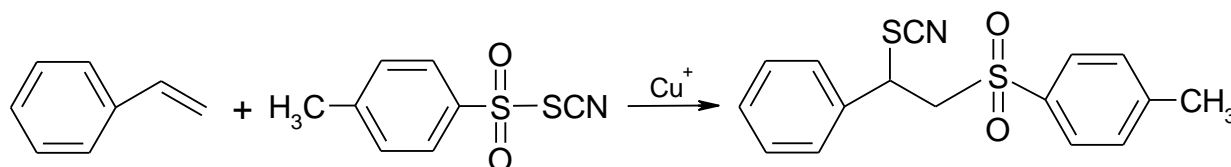
Аналогічно ведуть себе в подібній реакції аренсульфоброміди [72].

Авторами [73] зазначено, що будь-який метал або йони металів, які мають змінну валентність, що знаходяться не у вищому ступені окиснення, можуть ініціювати утворення вільних радикалів із галогенангідридів сульфокислот за механізмом одноелектронного переносу. Детальне вивчення впливу природи розчинників, каталізатора, наявності інгібіторів радикальних

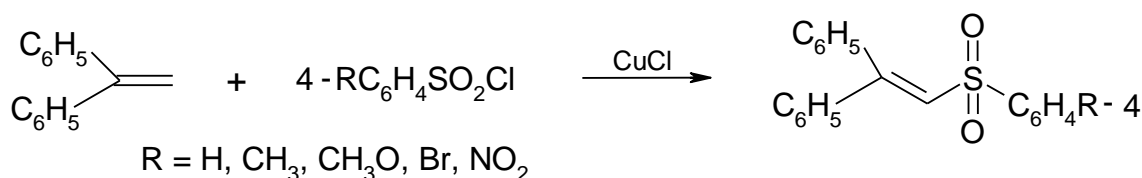
процесів на перебіг процесу дозволило зробити висновок [73], що реакція відбувається за схемою окисно-відновного крипторадикального приєднання (без класичних вільних радикалів) з утворенням «радикального комплексу» аренсульфонільного радикала з йонами купруму, з перенесенням електрона та ліганда. Важливу роль в цьому процесі відіграє розчинник, який сприяє специфічній сольватації «радикального комплексу» і утворює неміцні комплекси з йонами купруму:



В роботі [74] описана взаємодія стирену з *n*-толуенсульфоніл-тіоціанатом, яка з задовільним виходом приводить до продукту приєднання тіоціанатної групи і толілсульфонільного радикала до подвійного зв'язку – 2-толілсульфоніл-1-тіоціанато-1-фенілетану:

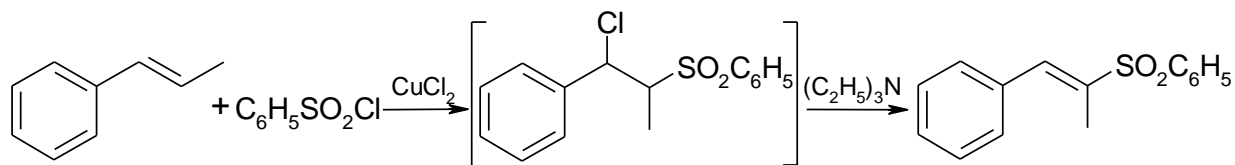


При взаємодії 1,1-дифенілетену [75] з аренсульфонілхлоридами в присутності CuCl, з виходом 50-95% утворюються продукти арилсульфонілювання – арен(2,2-дифенілетил)сульфони:

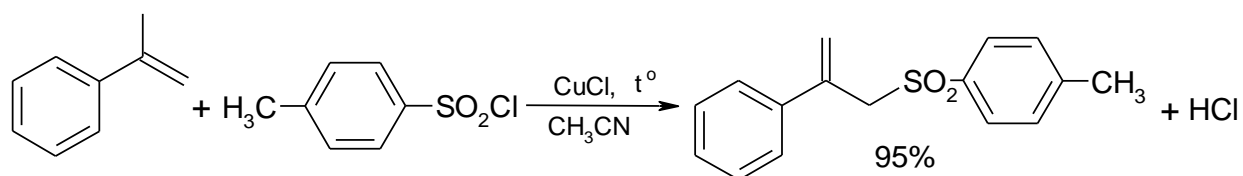


E-β-Метилстирен [70] при взаємодії з фенілсульфохлоридом у присутності триетиламіну та купрум(II) хлориду спочатку дає продукт

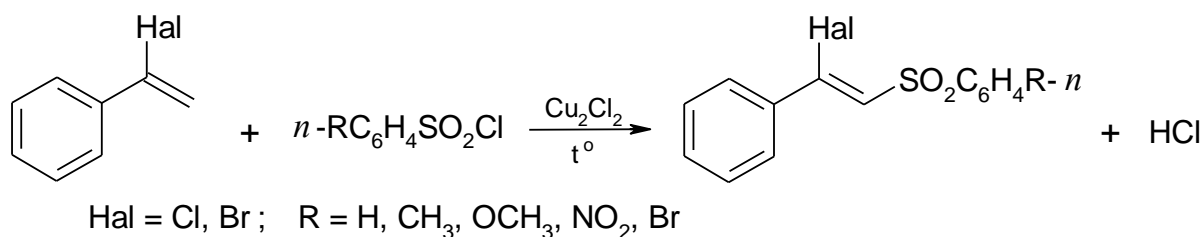
приєднання, який потім дегідрохлорується до β -(фенілсульфоніл)-*Z*- β -метилстирену з виходом 45%:



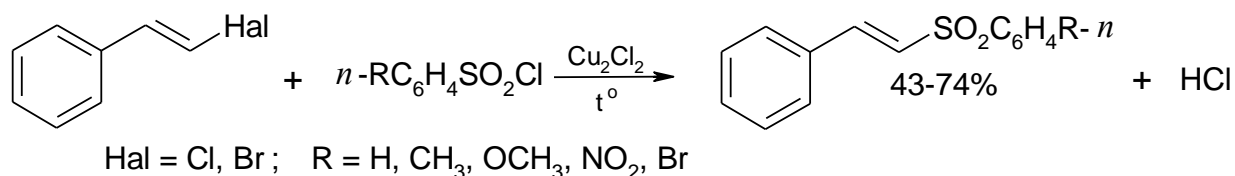
В роботах [76, 77] встановлено, що при взаємодії α -метилстирену з *n*-толілсульфонілхлоридом в розчині ацетонітрилу у присутності купрум(I) хлориду утворюється продукт заміщення атома Гідрогену метильної групи *n*-толілсульфонільною групою:

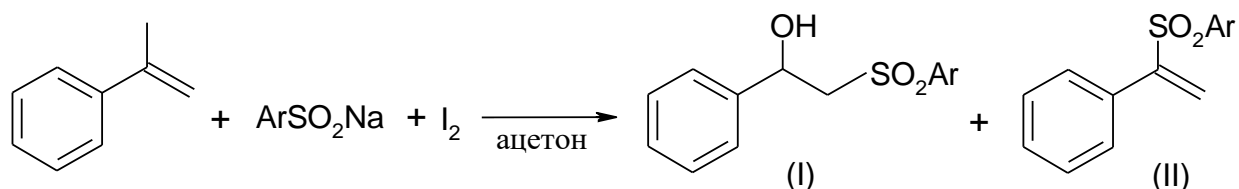


Реакція α -галогенстиренів [78] з аренсульфонілхлоридами приводить до продукту заміщення β -атома Гідрогену галогенвінільної групи на аренсульфонільний фрагмент з утворенням α -галогеностиренаренсульфонів з виходами 65-97%:

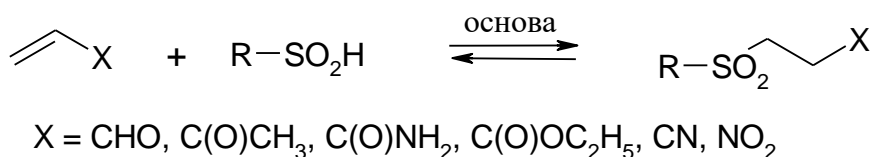


В аналогічних умовах β -галогенстирени дають продукти заміщення атома галогену на аренсульфонільну групу [78]:

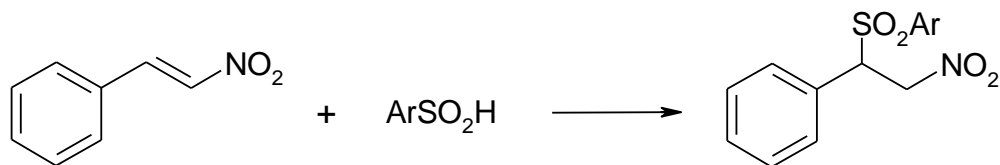




Ненасичені сполуки, з поляризованим подвійним зв'язком (акролеїн, метилвінілкетон, акриламід, етилакрилат, акрилонітрил, нітроетилен) в присутності основ приєднують сульфінкові кислоти і утворюють схильні до дисоціації відповідні насичені сульфони [81]:



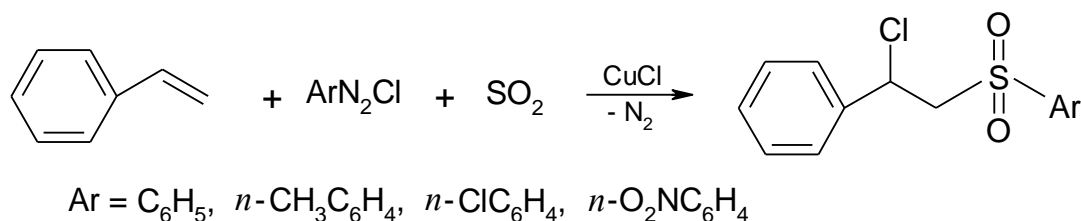
β-Нітростирен [82, 83] утворює з аренсульфінковими кислотами продукти приєднання атома Гідрогену в β-, а аренсульфонільної групи – в α-положення по відношенню до ароматичного ядра:



З вище викладеного матеріалу видно, що взаємодія стирену та його похідних з аренсульфогалогенідами, сульфінковими кислотами та їх солями перебігає досить своєрідно. Утворення різноманітних продуктів пов'язане, очевидно, з реалізацією різних механізмів реакцій.

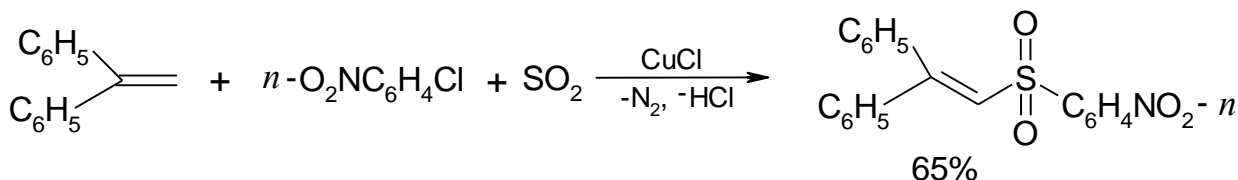
1.2.2. Реакції ненасичених сполук з солями ареназонію в присутності сульфур(IV) оксиду

В результаті взаємодії стирену [66, 68] з хлоридами ареназонію в насиченому сульфур(IV) оксидом водно-оцтово-ацетоновому розчині в присутності купрум(II) хлориду були виділені 1-хлоро-1-феніл-2-аренсульфонілетани з виходом 63-70%:



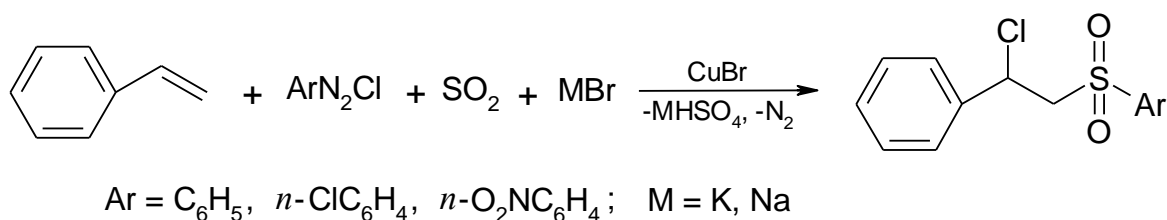
Такого типу приєднання до ненасичених сполук запропоновано [68] називати реакцією хлорарилсульфонілювання.

Несиметричний дифенілетилен в аналогічних умовах взаємодіє з хлоридом *n*-нітрофенілдіазонію з утворенням 1,1-дифеніл-2-(*n*-нітрофенілсульфоніл)етену – продукту заміщення атома Гідрогену метиленової групи на аренсульфонільний фрагмент [84, 85]:

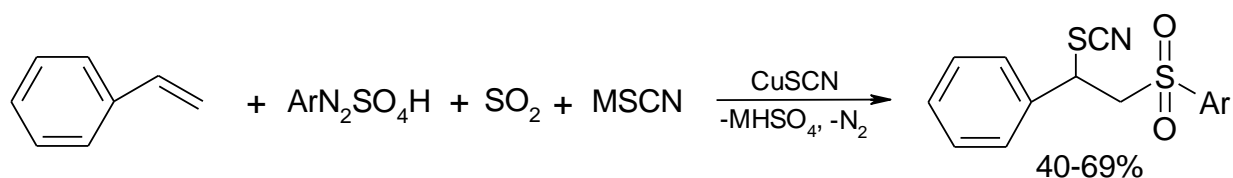


Таку взаємодію найчастіше називають арилсульфонілюванням ненасичених сполук.

Стирен [68] в насиченому сульфур(IV) оксидом розчині активно реагує також із сульфатами арендіазонію в присутності бромід-аніонів з утворенням 1-бромо-1-феніл-2-аренсульфонілетанів з виходами 56-69%:



Взаємодія стирену [67] в присутності сульфур(IV) оксиду і тiocyanat-аніонів з сульфатами арендіазонію, яка приводить до 1-тіоціанато-1-феніл-2-аренсульфонілетанів, запропоновано [67, 68] називати реакцією роданоарилсульфонілювання:

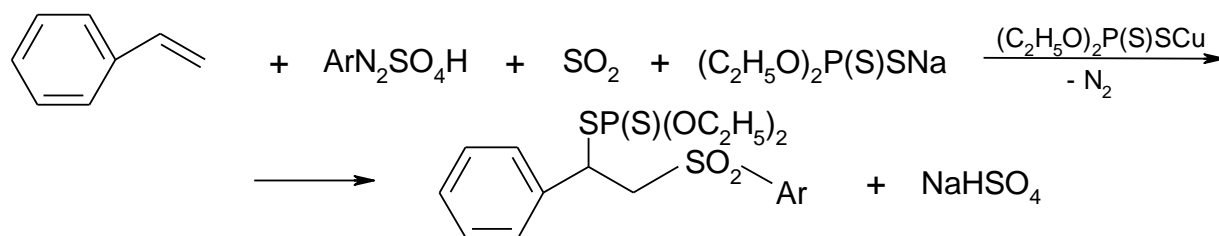


Ar = C₆H₅, *n*-CH₃C₆H₄, *n*-CH₃OC₆H₄, *o*-, *m*-, *n*-O₂NC₆H₄; M = NH₄, K, Na

Взаємодія несиметричного дифенілетилену з сульфатом *n*-нітрофенілдіазонію в умовах реакції роданоарилсульфонілювання дає 1-тіоціанато-1,1-дифеніл-2-(*n*-нітрофенілсульфоніл)етан з виходом 47% [84, 85]:

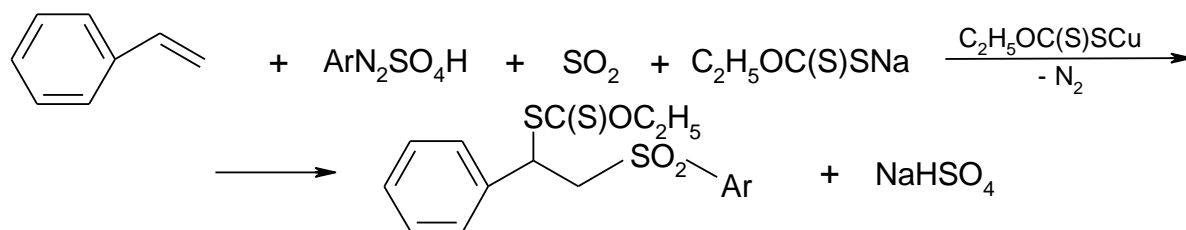


В присутності сульфур(IV) оксиду і О,О-діетилтіофосфат-аніонів стирен [68] утворює з сульфатами арендіазонію 1-(О,О-діетилдитіофосфато)-1-феніл-2-(аренсульфоніл)етани з виходами 28-58%:



Ar = *n*-ClC₆H₄, *o*-O₂NC₆H₄, *m*-O₂NC₆H₄, *n*-O₂NC₆H₄

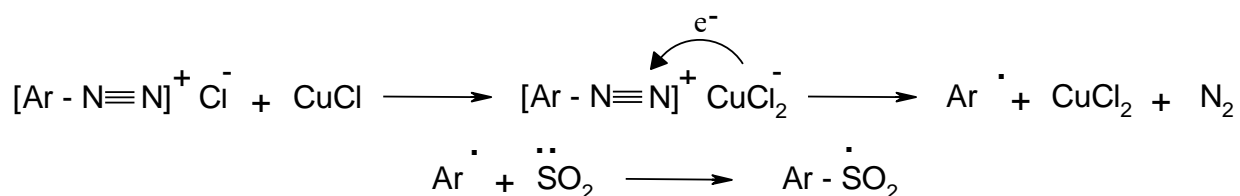
При наявності в реакційній суміші ксантогенат-аніонів та сульфур(IV) оксиду стирен [68] утворює 1-(О-етилдитіокарбонато)-1-феніл-2-(аренсульфоніл)етани з виходами 45-81%:



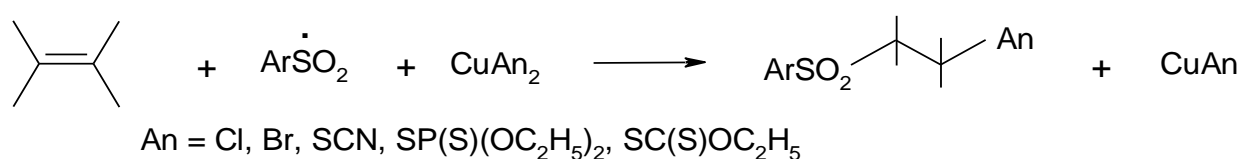
Ar = C₆H₅, *n*-ClC₆H₄, *n*-O₂NC₆H₄

Таким чином, стирен в присутності такого нейтрального нуклеофілу як сульфур(IV) оксид взаємодіє з солями арендіазонію з приєднанням до подвійного зв'язку аренсульфонільних радикалів та галоген-, тіоціанат-, О,О-діетилдитіофосфат-, ксантогенат-аніонів, що отримало назву [68, 69] аніонарилсульфонілювання ненасичених сполук.

Утворення аренсульфонільних радикалів при взаємодії ненасичених сполук з солями арендіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду, найвірогідніше відбувається за рахунок взаємодії ароматичних радикалів, які генеруються із солей арендіазонію під дією купрум(II) хлориду [10, 67, 86] з сульфур(IV) оксидом, атом Сульфуру якого має неподілену електронну пару [64]:



Аренсульфонільні радикали в присутності аніонів і аніоноїдних сполук Купруму в подальшому взаємодіють з ненасиченою сполукою і утворюють продукти аніонарилсульфонілювання:

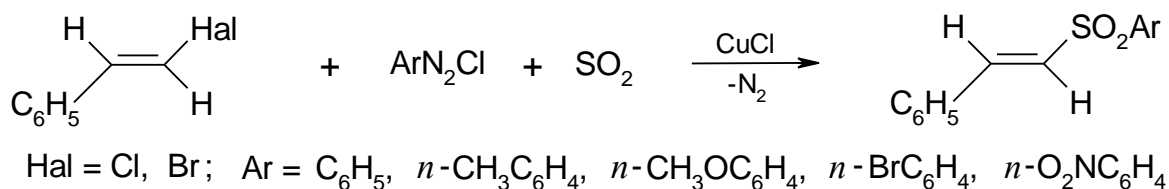


Введення в реакційну суміш таких інгібіторів радикальних реакцій, як сірка або гідрохінон знижують вихід продуктів аніонарилсульфонілювання в незначній мірі [68, 69]. Це дало змогу допустити, що аренсульфонільні радикали утворюють з йонами Купруму „радикальний комплекс” [73], який в подальшому реагує з ненасиченою сполукою аналогічно взаємодії аренсульфогалогенідів [65, 87, 88].

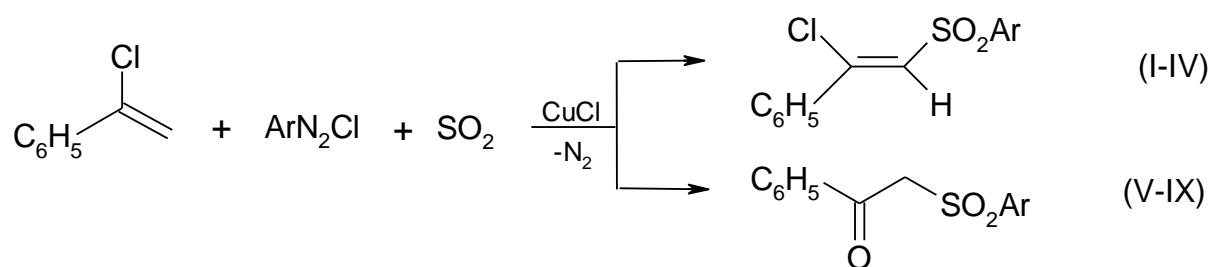
В реакціях з ненасиченими сполуками аренсульфонільні радикали виявились менш активними в порівнянні з ароматичними радикалами, що

зумовлено зменшенням в сульфонільній групі під впливом атомів Оксигену електронної густини на атомі Сульфуру, який несе неспарений електрон. Тому ненасичені сполуки, в яких електронна густина подвійного зв'язку зменшена під впливом замісника (хлористий вініл, хлористий вініліден, вінілфеніловий етер, акрилонітрил, акриламід, метилметакрилат), в реакції аніонарилсульфонілювання не вступають, хоч в реакції аніонарилювання дані ненасичені сполуки вступають досить активно [9, 10].

β -Хлоро- і β -бромостирени з хлоридами арендіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду утворюють з виходами 6-74% *транс*-стиренаренсульфони – продукти заміщення атома галогену на аренсульфонільну групу [78]:



Реакція α -хлоростирену [78] з хлоридами арендіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду проходить в двох напрямках: з утворенням α -хлоростиренаренсульфонів (I-IV) з виходами 15-23% і α -аренсульфоніл-ацетофенонів (V-IX) з виходами 17-41%:

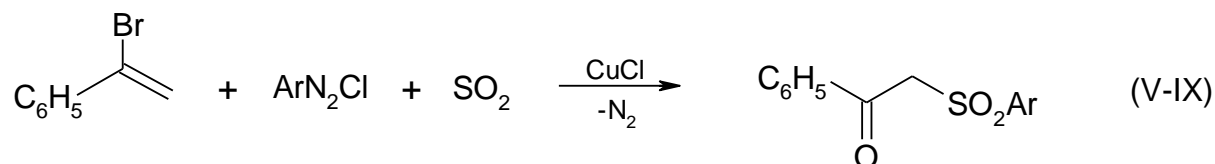


Ar = C₆H₅ (I), *n*-CH₃C₆H₄ (II), *n*-BrC₆H₄ (III), *n*-O₂NC₆H₄ (IV);

Ar = C₆H₅ (V), *n*-CH₃C₆H₄ (VI), *n*-CH₃OC₆H₄ (VII), *n*-BrC₆H₄ (VIII), *n*-O₂NC₆H₄ (IX)

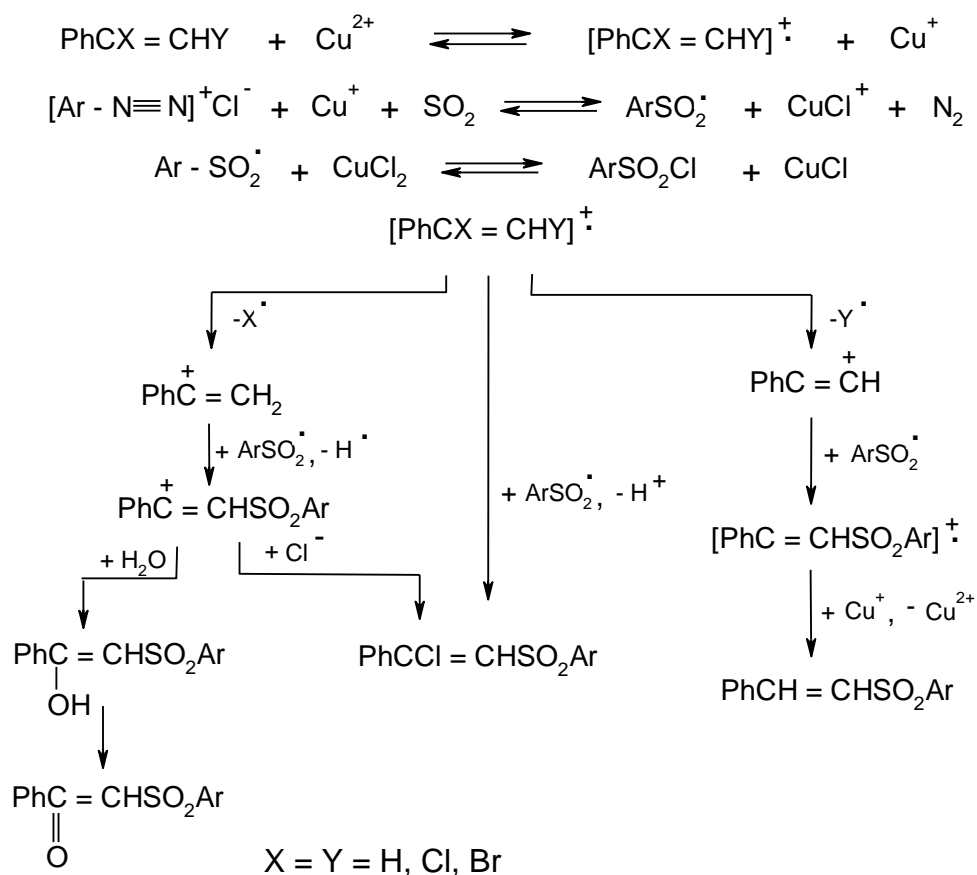
На співвідношення продуктів даної реакції [78] впливає природа розчинника: в середовищі вода-ацетон, 1:2, утворюються, в основному, сульфони (I-IV), а в середовищі вода-ацетон-ацетатна кислота, 1:1:1, одержуються, переважно, сульфони (V-IX).

α -Бромостирен [78] з хлоридами арендіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду утворює сульфи (V-IX) з виходами 17-41% незалежно від природи розчинника, в якому проводилась реакція:

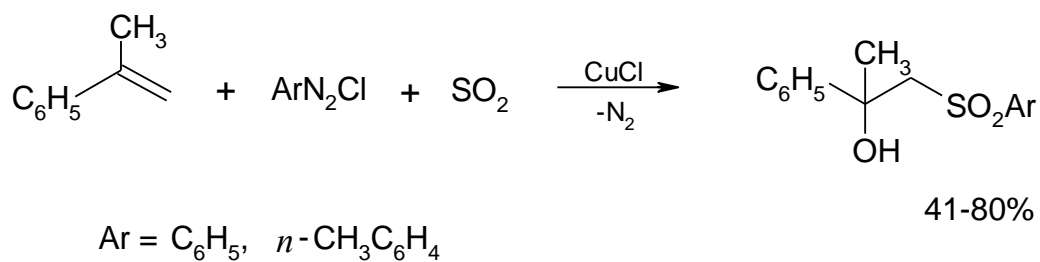


Ar = C₆H₅ (V), *n*-CH₃C₆H₄ (VI), *n*-CH₃OC₆H₄ (VII), *n*-BrC₆H₄ (VIII), *n*-O₂NC₆H₄ (IX)

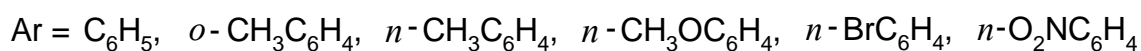
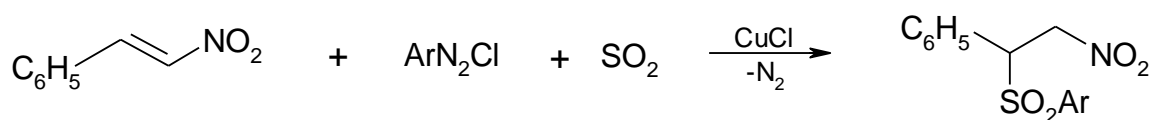
Автори [78] допускають, що утворення сульфонів (I-IV) і сульфонів (V-IX) відбувається за катіон-радикальним механізмом, який описується схемою:



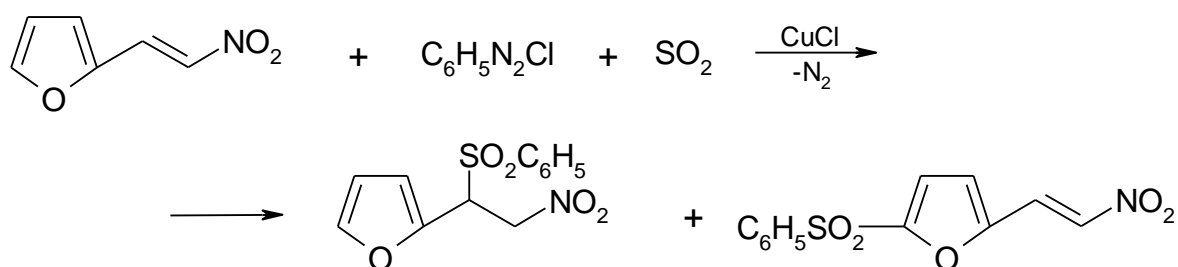
2-Фенілпропен [76] в умовах хлорарилсульфонілювання ненасичених сполук реагує з хлоридами арендіазонію з утворенням продуктів приєднання аренсульфонільної і гідроксильної груп до подвійного зв'язку – 1-аренсульфоніл-2-метил-2-феніл-2-пропанолів:



β -Нітростирен [83, 89] у водно-оцтово-ацетоновому розчині насиченому сульфур(IV) оксидом реагує з хлоридами арендіазонію з утворенням з виходами 24-45% (2-нітро-1-феніл-1-аренсульфоніл)етанів – продуктів приєднання аренсульфонільної групи і атомів Гідрогену до подвійного зв'язку:



2-(2-Нітровініл)фуран [83] в умовах реакції хлорарилсульфонілювання утворює з хлоридом фенілдіазонію як продукт гідрогалогенсульфонілювання так і заміщення атома Гідрогену аренсульфонільною групою в положенні 5 фуранового ядра з виходами відповідно 18 і 12%:



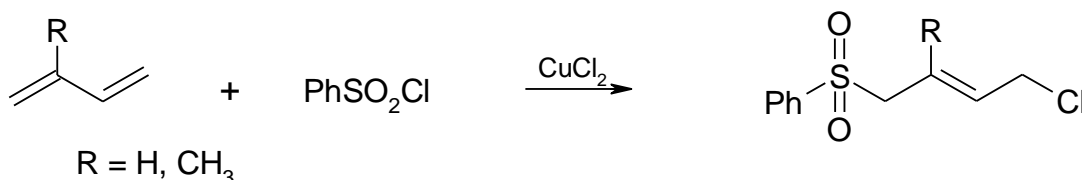
Для реакції солей арендіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду із сполуками, які містять біля подвійного зв'язку сильні електроакцепторні замісники, запропонований механізм аніон-радикального приєднання:

РОЗДІЛ 2

АНІОНАРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ СПРЯЖЕНИХ ДІЄНІВ

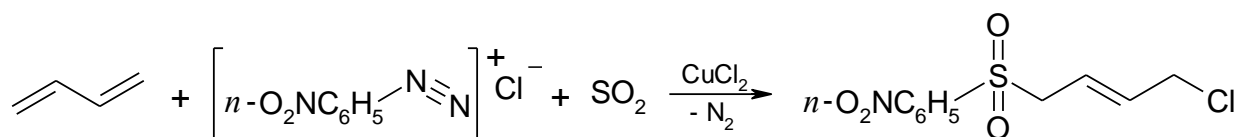
2.1. Хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів хлоридами арендіазонію

Реакція Ашера-Вофсі є важливим методом хлорарилсульфонілювання ненасичених сполук, в тому числі і спряжених дієнів. В роботах [65, 91] показано, що при нагріванні 1,3-дієнів з бензенсульфонілхлоридом в ацетонітрильному розчині в присутності купрум(I) хлориду та гідрохлориду триетиламіну до спряженої системи в положення 1,4 приєднуються аренсульфонільні радикали і атоми Хлору з утворенням 1-фенілсульфоніл-4-хлоро-2-бутену:



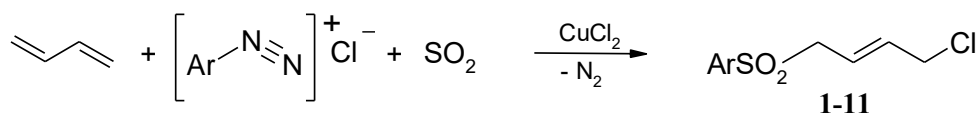
Незважаючи на препаративну простоту, ця реакція має певні синтетичні обмеження, обумовлені доступністю відповідних аренсульфонілхлоридів. Саме тому синтетично привабливим видається альтернативний підхід до 1-аренсульфоніл-4-хлоробутенів, який базується на взаємодії дієнових систем з солями діазонію в присутності сульфур(IV) оксиду.

Можливість альтернативного до реакції Ашера-Вофсі введення аренсульфонільних груп і атомів Хлору в молекулу 1,3-бутадієну була опрацьована в роботі [69], на прикладі взаємодії бутадієну з хлоридом *n*-нітрофенілдіазонію в присутності сульфур(IV) оксиду:



Саме тому продовження досліджень в даному напрямку повинні сприяти розробці простих одностадійних методів синтезу продуктів хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів, які можуть знайти застосування як синтони для одержання нових сполук з широким спектром біологічної дії. Окрім цього 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутени є важливими вихідними продуктами для синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадиєнів, які, в свою чергу, можуть бути використані для отримання високомолекулярних сполук з іонообмінними властивостями, а також для нових видів синтетичних каучуків.

З метою розширення синтетичних можливостей реакції хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів видавалось доцільним введення до спряженої системи подвійних зв'язків 1,3-бутадієну аренсульфонільних радикалів з різними замісниками в *пара*-, *мета*- та *орто*-положеннях ароматичного ядра. В зв'язку з цим нами була досліджена взаємодія бутадієну-1,3 в присутності сульфур(IV) оксиду та $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з хлоридами феніл-, *n*-толіл-, *n*-метокси-, *n*-хлоро-, *n*-бromo-, *o*-, *m*- і *n*-нітро-, *n*-карбокси-, *n*-сульфо- та *n*-сульфамоїлфенілдіазонію. Встановлено [92-96], що в результаті цих реакцій із задовільними виходами утворюються продукти приєднання **1-11** (див. табл. 2.1, Метод 1):



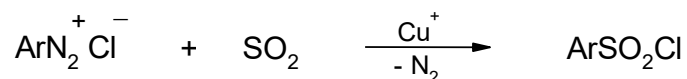
Ar = C₆H₅(1), *n*-CH₃C₆H₄(2), *n*-CH₃OC₆H₄(3), *n*-ClC₆H₄(4), *n*-BrC₆H₄(5), *o*-O₂NC₆H₄(6), *m*-O₂NC₆H₄(7), *n*-O₂NC₆H₄(8), *n*-HOOC₆H₄(9), *n*-HO₃SC₆H₄(10), *n*-H₂NSO₂C₆H₄(11)

Будова отриманих продуктів **1-11** доведена ІЧ-спектрами, в яких є інтенсивні смуги поглинання сульфонільної групи в області 1160, 1310 см⁻¹ і слабкі полоси заміщеного неспряженого подвійного зв'язку при 1620 см⁻¹. Відсутність смуг в області 905-908 см⁻¹ вказує на приєднання аренсульфонільних радикалів і атома Хлору до бутадієну-1,3 в положення

1,4. Інтенсивна полоса при 970 см^{-1} в спектрах свідчить про *транс*-будову даних сполук.

Оскільки хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів, як правило, протікає екзотермічно, то температуру реакційної суміші ($0 \div +2^\circ\text{C}$) підтримували зовнішнім охолодженням таким чином, щоб проходило енергійне виділення азоту і реакція проходила досить швидко. В таких умовах подавляється утворення побічних продуктів і збільшується вихід цільового продукту. При низьких температурах ($-5 \div -10^\circ\text{C}$) виділення азоту сповільнюється, а хлорарилсульфонілювання дивінілу практично припиняється. При недотриманні температурного режиму швидкість виділення азоту збільшується, проходить інтенсивне виділення тепла і реакційна суміш сильно осмолується.

Окрім продуктів хлорарилсульфонілювання **1-11** також утворюються аренсульфохлориди як результат взаємодії хлоридів арендіазонію з сульфур(IV) оксидом:



Їх вихід можна суттєво зменшити регулюванням температури реакційної суміші в інтервалі $0 \div +5^\circ\text{C}$ і швидкості додавання хлоридів арендіазонію.

Виходи продуктів реакції хлорарилсульфонілювання бутадієну **1-11** дещо нижчі від виходів відповідних 1-арен-4-хлоро-2-бутенів, що очевидно пов'язано із меншою активністю аренсульфонільних радикалів в порівнянні з арильними.

Раніше [64] було зазначено, що добавки магній хлориду при отриманні ароматичних сульфохлоридів приводять до збільшення виходів останніх. Нами встановлено [95], що підвищення концентрації йонів хлору в реакціях хлорарилсульфонілювання дією хлоридів магнію, літію або натрію приводить до підвищення виходів цільових продуктів на 5-7%. Використання інгібіторів радикальних процесів (сірка, гідрокінон) тільки в незначній мірі

знижують вихід продуктів хлорарилсульфонілювання, що опосередковано підтверджує катіон-радикальний механізм даних реакцій.

Встановлено, що оптимальним є співвідношення діазосполука-катализатор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.05 : 0.012. Збільшення кількості останнього приводить до збільшення виходів аренсульфонілхлоридів та полімерних продуктів.

Відомо [75], що на виходи продуктів і напрямок реакції хлорарилсульфонілювання впливає також і рН реакційної суміші. Нами з'ясовано [92, 93], що вищі виходи продуктів **1-5** одержуються при проведенні взаємодії з попередньо нейтралізованим натрій гідрокарбонатом до рН 3-4 розчином солі діазонію. В більш кислому середовищі мають місце процеси осмолення та збільшення виходів аренсульфонілхлоридів. Натомість продукти приєднання **6-11** [94, 96-98] утворюються з кращими виходами, при проведенні реакції при рН 1. Варто зазначити, що рН реакційного середовища практично не впливає на напрямок реакції приєднання, і у всіх випадках отримували тільки продукти 1,4-приєднання.

Ефективність перебігу реакції в значній мірі визначається природою замісника в ароматичному ядрі солі арендіазонію. Зокрема [92-94, 96] арендіазонійхлориди, з електроноакцепторними групами дають кращі виходи продуктів хлорарилсульфонілювання. Дещо нижчі виходи отримували у випадку феніл-, *n*-хлоро- і *n*-бромфенілдіазонійхлоридів. Найнижчі виходи продуктів хлорарилсульфонілювання бутадієну-1,3 фіксувалися для діазотованих *n*-толуїдину та *n*-анізидину. Важливу роль відіграє і положення замісника в ароматичному ядрі хлоридів арендіазонію. Так, при утворенні продуктів **6-8** кращі виходи спостерігаються для діазосполук з нітрогрупою в *пара*-положенні.

Будова синтезованих сполук **1-11** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії (див. рис. 2.1, табл. 2.2), в яких чітко фіксуються: *етиленові протони*, які проявляються як мультиплети при 5.60 і 5.85 м.ч.; *сигнали протонів групи* SO_2CH_2 , які проявляються як дублети при 3.78-4.17 м.ч.;

сигнали протонів групи CH_2Cl , які проявляються як дублети при 3.98-4.25 м.ч.; сигнали протонів ароматичних ядер, які проявляються у вигляді мультиплетів при 5.76-8.43 м.ч. Величина КССВ етиленових протонів, яка знаходиться в межах 15.6-16.0 Гц, одночасно підтверджує *транс*-структуру сполук **1-11**.

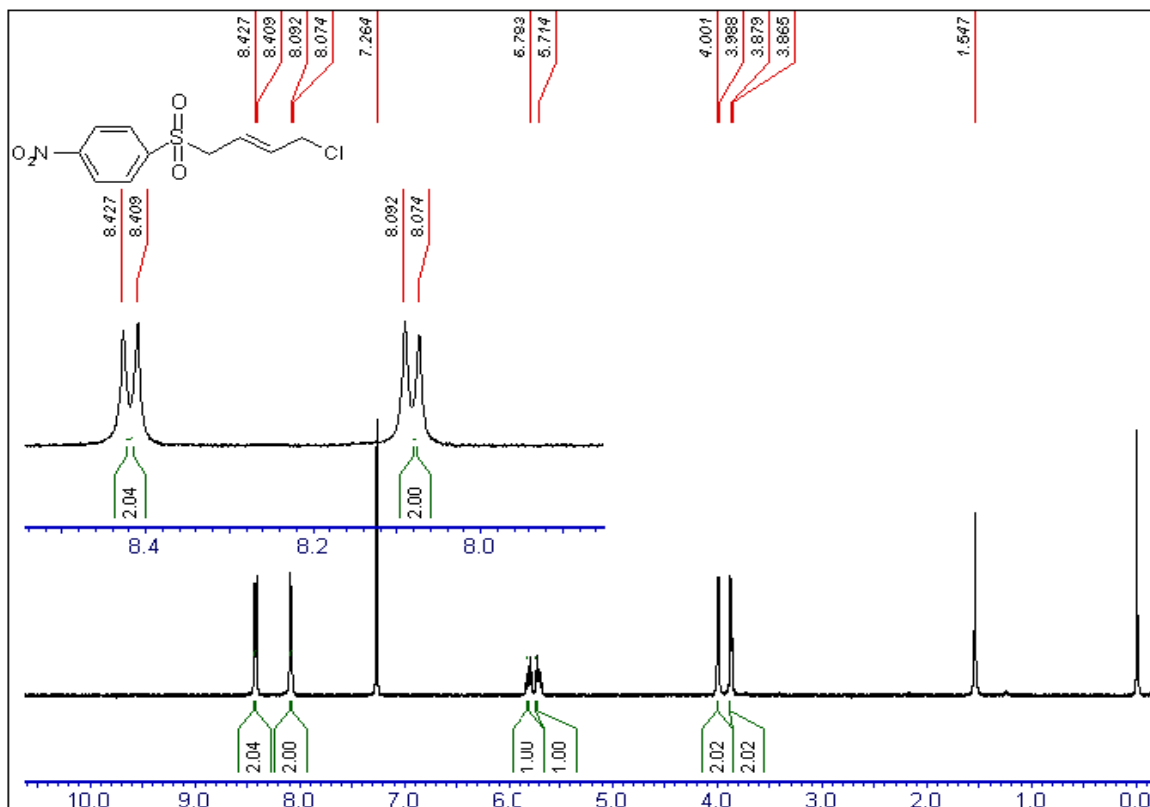


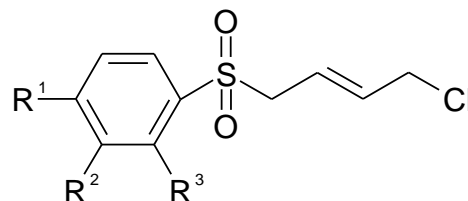
Рис. 2.1. ЯМР ^1H 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-4-хлоро-2-бутену **8**

На думку авторів [67] утворення аренсульфонільних радикалів є результатом взаємодії ароматичних радикалів, які виникають при розкладі діазосолі, з сульфур(IV) оксидом. Свідченням цього є значне підвищення виходу продуктів хлорарилсульфонілювання при насиченні сульфур(VI) оксидом водно-оцтово-ацетонового середовища, а не солі діазонію [66]. Доведено, що найкращі виходи продуктів хлорарилсульфонілювання одержуються при введенні сульфур(IV) оксиду в реакційну суміш в десятикратному надлишку.

На нашу думку, процес хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів добре узгоджується з катіон-радикальним механізмом. В роботах [75, 78]

Таблиця 2.1

Константи, виходи, та дані елементного аналізу 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів **1-11** (Метод 1)



№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	Вихід, %	Т. пл., °C або Т. кип., °C (р., мм рт.ст.)	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
1	H	H	H	43	140-144 (10 ⁻²)*	–	Cl	15.10	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂ S	Cl	15.36
2	CH ₃	H	H	27	66-67	EtOH – H ₂ O, 1:1	Cl	14.30	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂ S	Cl	14.48
3	CH ₃ O	H	H	21	61-61.5	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:2	Cl	13.54	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃ S	Cl	13.59
4	Cl	H	H	43	67.5-68	EtOH – H ₂ O, 1:1	Cl	26.70	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ S	Cl	26.74
5	Br	H	H	43	82-82.5	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	(Cl+Br)	37.56	C ₁₀ H ₁₀ BrClO ₂ S	(Cl+Br)	37.26
6	H	H	O ₂ N	45	52-53	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	N	5.17	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N	5.08

Таблиця 2.1
(продовження)

№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	Вихід, %	Т. пл., °С або Т. кип., °С (р., мм рт.ст.)	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
7	H	O ₂ N	H	44	91-92	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	N	5.12	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N	5.08
8	O ₂ N	H	H	73	142-143**	EtOH – H ₂ O, 2:1	N	5.01	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N	5.08
9	HOOC	H	H	52	202-203	EtOH – H ₂ O, 1:2	Cl	13.08	C ₁₁ H ₁₁ ClO ₄ S	Cl	12.90
10	HO ₃ S	H	H	45	270 з розкладом	вода	Cl	11.20	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₅ S ₂	Cl	11.40
11	H ₂ NSO ₂	H	H	59	200-201	EtOH – H ₂ O, 1:2	N	4.69	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₄ S ₂	N	4.52

Примітка. Метод 1 – продукти **1-11** одержані при застосуванні хлоридів арендіазонію

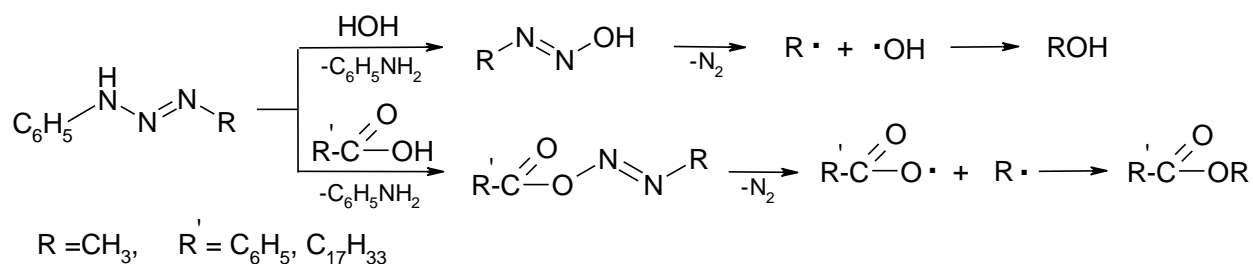
* – т. кип. співпадає з описаною у роботі [99]

** – т. пл. співпадає з описаною у роботі [69]

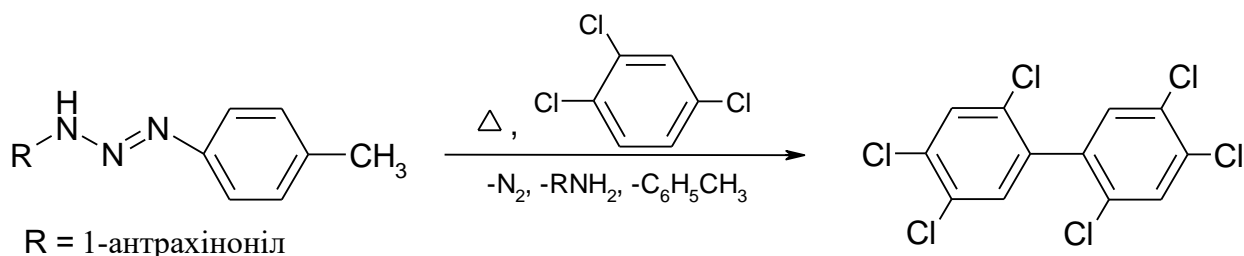
Таблиця 2.2

Дані спектрів ЯМР ^1H деяких із синтезованих сполук **1-11**

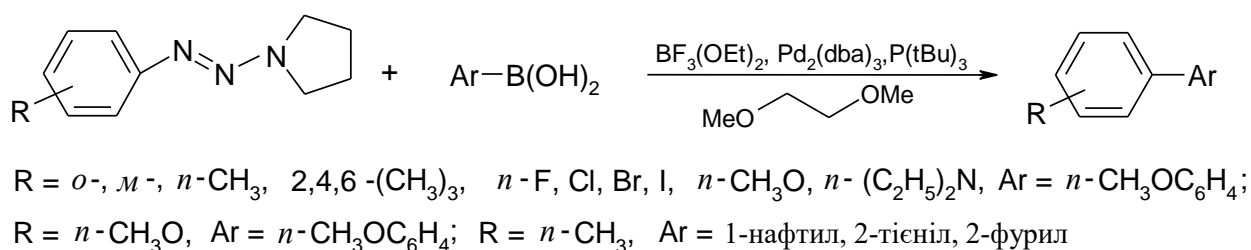
№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
2	2.46 с (3H, CH ₃), 3.80-3.79 д (2H, J 6.8 Гц, CH ₂), 4.01-3.99 д (2H, J 6.4 Гц, CH ₂), 5.78-5.67 м (2H, CH), 7.37-7.35 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.76-7.74 д (2H, J 6.8 Гц, C ₆ H ₄)
3	3.80-3.78 д (2H, J 7.2 Гц, CH ₂), 3.89 с (3H, CH ₃), 4.01-4.00 д (2H, J 6.4 Гц, CH ₂), 5.76-5.70 м (2H, CH), 7.03-7.01 д (2H, J 8.8 Гц, C ₆ H ₄), 7.80-7.01 д (2H, J 8.8 Гц, C ₆ H ₄)
4	4.16 т (2H, CH ₂), 4.19 т (2H, CH ₂), 5.74 м (2H, CH), 7.71-7.73 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.82-7.84 д (2H, J 8.5 Гц)
5	3.79-3.81 д (2H, J 7.0 Гц, CH ₂), 3.99-4.00 д (2H, J 6.0 Гц, CH ₂), 5.72-5.76 м (2H, CH), 7.53-7.56 с (4H, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄)
7	3.88-3.90 д (2H, CH ₂), 3.98-3.99 д (2H, CH ₂), 5.69 м (1H, CH), 5.80 м (1H, CH), 7.80-7.81-7.83 т (1H, J ₁ 8.0, J ₂ 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.19-8.20-8.21-8.21 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.52-8.54 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.72 с (1H, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
8	3.87-3.88 д (2H, CH ₂), 3.99-4.00 д (2H, CH ₂), 5.71 м (1H, CH), 5.78 м (1H, CH), 8.05-8.09 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.41-8.43 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
9	4.14-4.15 д (2H, CH ₂), 4.21-4.22 д (2H, CH ₂), 5.60-5.85 м (2H, CH), 7.94-7.96 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄), 8.14-8.15 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 13.55 с (1H, COOH)
11	4.16-4.17 д (2H, CH ₂), 4.24-4.25 д (2H, CH ₂), 5.74-5.79 м (2H, CH), 7.65 с (2H, NH ₂), 8.04 с (4H, C ₆ H ₄)



При термічному розкладі 1-*n*-толіл-3-(1'-антрахіноніл)-1-триазену в середовищі 1,2,4-трихлоробензену [104, 105] замість очікуваного продукту арилювання трихлоробензену був виділений гексахлородифеніл, що на думку авторів, обумовлено димеризацією трихлорофенільних радикалів, які виникають в результаті відриву радикалом $\text{RNH}\cdot$ атома Гідрогену від трихлоробензену:



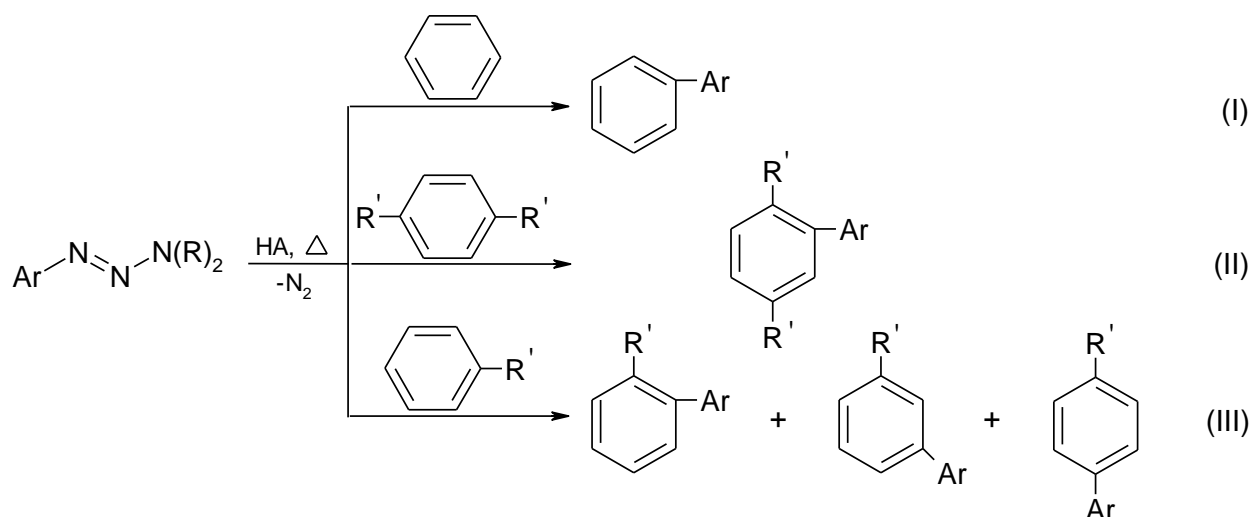
1-Аренотриазени в присутності паладієвого каталізатора легко утворюють ароматичні радикали, які вступають в реакцію крос-сполучення з ареноборними кислотами і дають біарили з виходом 30-98% [106]:



Електронодонорні замісники в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях ароматичного ядра триазенів сприяють підвищенню виходів відповідних біарилів, натомість атоми галогенів, ацетильні і трифлатні групи значно їх знижують.

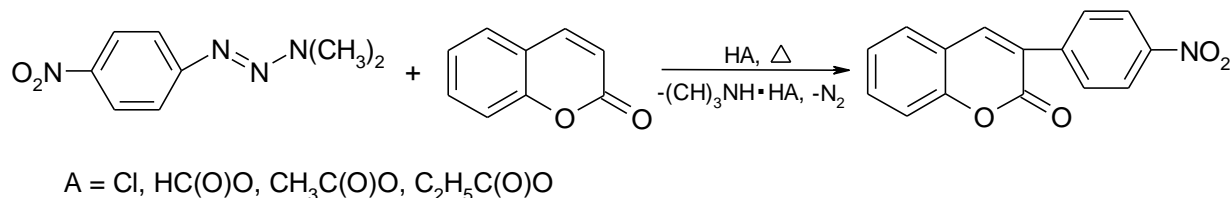
При дії мінеральної кислоти [107] або льодяної оцетатної кислоти, а також при нагріванні [108, 109], 1-арен-3,3-діалкілтриазени розкладаються з

виділенням азоту і утворенням ароматичних радикалів, які у присутності значного надлишку бензену або його *para*-дизаміщених похідних утворюють з невисокими виходами біарили (I, II), а у середовищі монозаміщених бензену – суміш *орто*-, *мета*- і *пара*-біарилів (III):

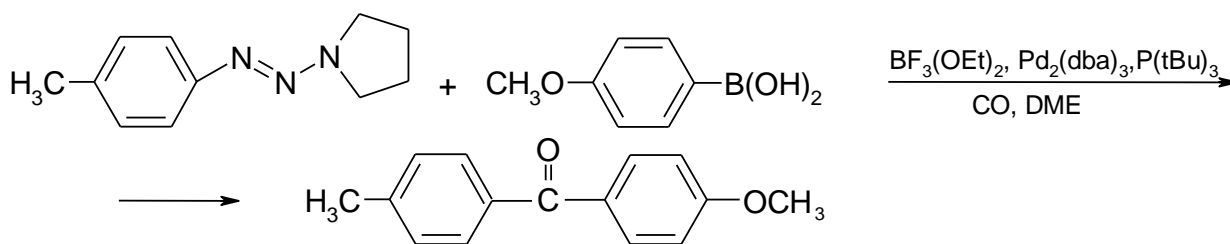


(I) A = Cl, Ar = 3-CF₃C₆H₄, R = C₂H₅; (II) A = CH₃COO, Ar = 2-метилбензтіазоліл-5-, 2-метилбензтіазоліл-6-, 2-метилмеркаптотіазоліл-6-, R = CH₃, C₂H₅, R' = Cl, CH₃, OCH₃;
 (III) A = CH₃COO, Ar = C₆H₅, R = CH₃, R' = CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃

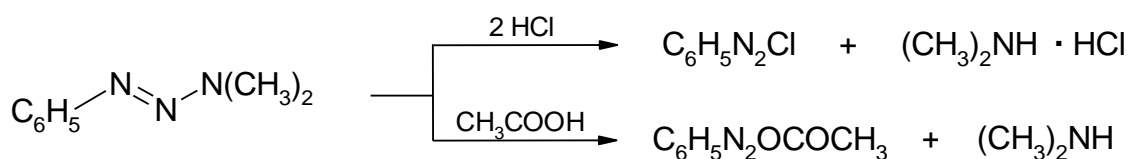
Довготривале нагрівання 1-(*n*-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазену з кумарином в мурашиній, оцтовій або пропіонової кислоті приводить до утворення 3-нітрофенілкумарину з виходом 25 % [110]. Використання в ролі розчинника диметилового етеру етиленгліколю в присутності хлоридної кислоти значно знижує вихід основного продукту:



В аналогічних умовах реакція крос-сполучення була досліджена в атмосфері карбон(II) оксиду [106]. При цьому був отриманий діаренкетон з виходом 70%:

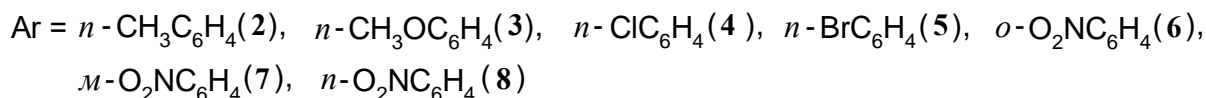
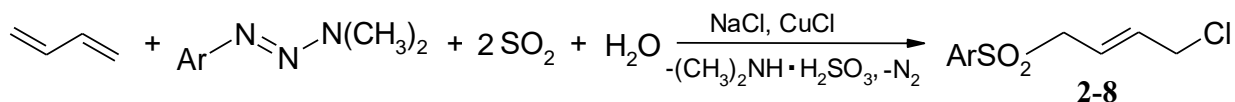


Однією із синтетично значимих реакцій 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену є його розклад при дії хлоридної або ацетатної кислот з утворенням діазосполук [1, 100, 111]:

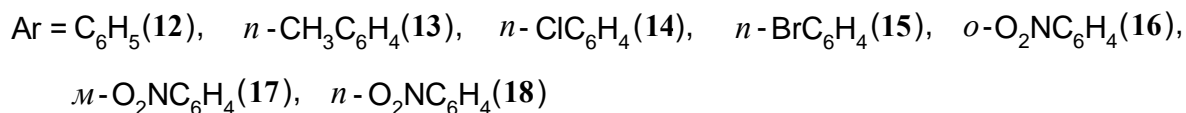
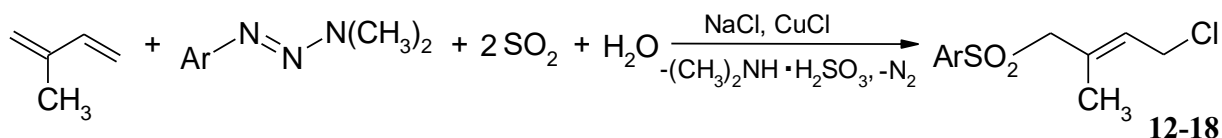


Вище (див. Розділ 2.1) вже відзначалося, що спряжені дієнові вуглеводні в оцтово-ацетоновому середовищі насиченому сульфур(IV) оксидом в присутності каталітичних кількостей купрум(II) хлориду вступають в реакцію з хлоридами арендіазонію з утворенням продуктів хлорарилсульфонілювання. Аніонарилсульфонілювання ненасичених сполук ароматичними та жирно-ароматичними триазенами в літературі [106-110, 112] не описане.

При вивченні діазореакції з ненасиченими сполуками нами вперше встановлено [113], що ароматичні та жирно-ароматичні триазени є ефективними як арилюючі реагенти в реакціях аніонарилсульфонілювання. Зокрема, дивініл в умовах аналогічних до хлорарилсульфонілювання і при наявності в реакційній суміші водного розчину натрій хлориду або хлоридної кислоти взаємодіє з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням 1-арен-сульфоніл-4-хлоро-2-бутенів **2-8** (див. табл. 2.3, Метод 2) [98]. Реакції проходять в системі, яка складається із ацетону, води, оцетатної кислоти, натрій хлориду або хлоридної кислоти та купрум(I) хлориду, насиченої сульфур(IV) оксидом:

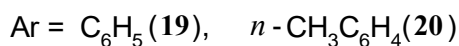
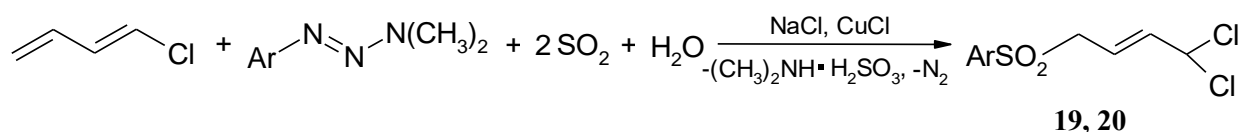


Ізопрен [113] в аналогічних умовах теж утворює продукти хлорарилсульфонілювання – 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени **12-18** (див. табл. 2.4, Метод 2) [98]:



Будова сполук **12-18** підтверджена даними ЯМР ¹H спектроскопії (див. табл. 2.5), в яких чітко фіксуються *сигнали протонів метильної групи як синглети при 1.82-1.95 м.ч.; сигнали протонів групи SO₂CH₂ як синглети при 3.75-4.16 м.ч.; дублети протонів групи CH₂Cl при 3.94-4.36 м.ч.; триплети етиленових протонів при 5.25-5.54 м.ч. та протони ароматичних угруповань, які проявляються в області від 7.34 м.ч. до 8.42 м.ч.*

Нами встановлено, що 1-хлоро-1,3-бутадиєн в присутності сульфур(IV) оксиду взаємодіє із 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням 1-аренсульфоніл-4,4-дихлоро-2-бутенів **19, 20** – продуктів приєднання атомів галогену до першого, а аренсульфонільних радикалів – до четвертого атома Карбону карбонового ланцюга:



Будова сполук **19**, **20** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії (див. рис. 2.2), в яких чітко фіксуються *протони групи* SO_2CH_2 як дублети при 4.23-4.24 м.ч. для (**19**), 3.82-3.84 м.ч. для (**20**); *протони групи* CH_2Cl_2 як мультиплет при 5.85-5.91 м.ч. для (**19**), дублет-дублетів при 5.78-5.83 м.ч. для (**20**); *етиленові протони* як дублет-дублетів при 5.94-5.99 м.ч. для (**19**), як квадруплет при 5.88-5.94 м.ч. для (**20**); *етиленові протони* як дублет-дублетів при 5.94-5.99 м.ч. для (**19**), як квадруплет при 5.88-5.94 м.ч. для (**20**); *протони ароматичних угруповань*, які проявляються в області 7.38-7.82 м.ч. Величина КССВ етиленових протонів становить 16.6 Гц, що засвідчує *транс*-будову отриманих сполук.

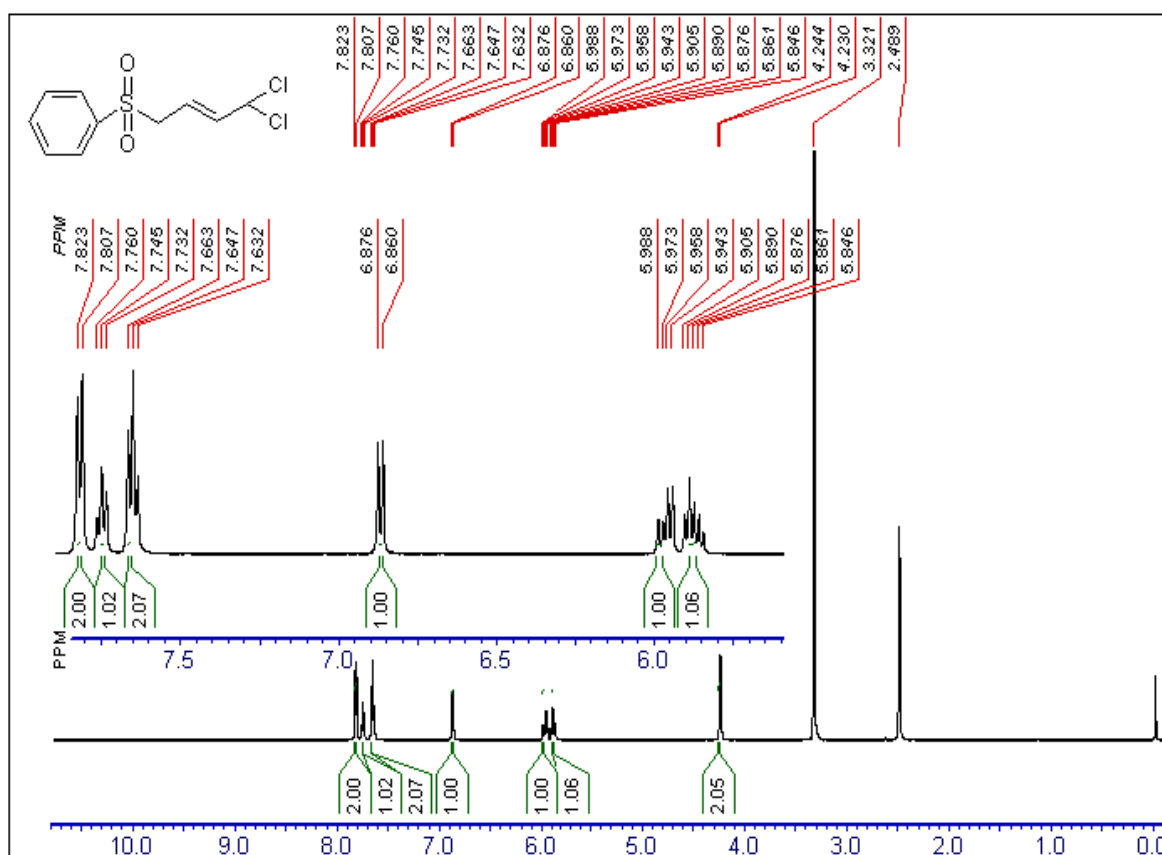
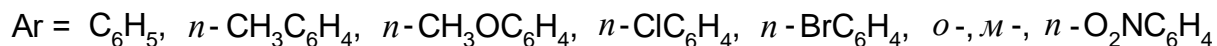
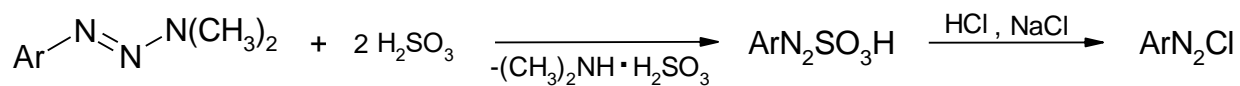


Рис. 2.2 ЯМР ^1H 1-фенілсульфоніл-4,4-дихлоро-2-бутену **19**

В умовах реакції хлорарилсульфонілювання, найвірогідніше, жирно-ароматичні триазени взаємодіють з сульфїтною кислотою, яка знаходиться в реакційній суміші в значному надлишку, і розкладаються з утворенням гідросульфїтів арендіазонію [100, 111], які у водному середовищі за рахунок реакції обміну з хлоридною кислотою або натрій хлоридом перетворюються в хлориди арендіазонію:



Поряд з продуктами **2-8**, **12-20** при реакції хлорарилсульфонілювання за допомогою 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів із водного розчину реакційної суміші, попередньо нейтралізованої содою, нами був виділений диметиламін.

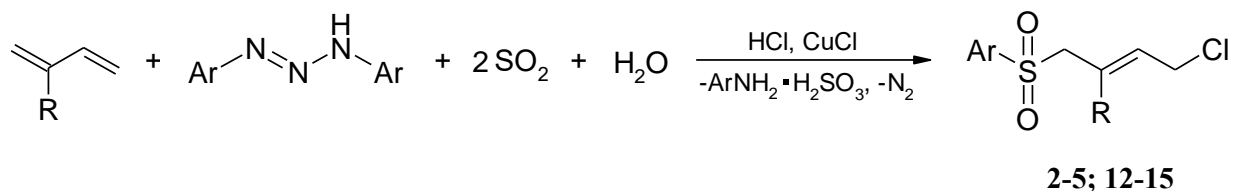
Експериментом показано, що кількість кислоти, яку необхідно вводити в реакційну суміш, залежить від основності триазену [98]. Так, низькоосновні *орто*-, *мета*- і *пара*-нітрофенілдіалкілтриазени розкладаються тільки в присутності восьмикратного надлишку концентрованої хлоридної кислоти. Для розкладу 1-феніл-, 1-(*n*-толіл)-, 1-(*n*-анізил)-, 1-(*n*-хлорофеніл)- і 1-(*n*-бромофеніл)-3,3-диметил-1-триазенів, основність яких вища, достатньо сульфитної кислоти, яка присутня в реакційній суміші. Введення в реакцію більшої кількості мінеральної кислоти сприяє швидкому розкладу жирно-ароматичних триазенів, що приводить до зменшення виходів продуктів реакції хлорарилсульфонілювання, підвищення виходів аренсульфонілхлоридів і смолистих речовин.

В ролі каталізатора взаємодії дієнових вуглеводнів з триазенами використовували купрум(II) хлорид у кількості 0.1 моль на 1 моль триазену, який в ході реакції відновлюється сульфур(IV) оксидом до купрум(I) хлориду. Збільшення кількості каталізатора підвищувало виходи смолистих речовин та аренсульфонілхлоридів.

Таким чином, нами продемонстровано, що введення в реакцію з ненасиченими сполуками 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів як альтернативних солям арендіазонію реагентів, приводить до підвищення виходів продуктів реакції, зменшення смолистих та побічних речовин.

Як арилюючі реагенти у реакції хлорарилсульфонілювання поряд з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами нами були використанні і ароматичні триазени. В аналогічних умовах реакцією бутадієну з ароматичними

триазенами у водно-ацетоновому середовищі насиченому сульфур(IV) оксидом в присутності концентрованої хлоридної кислоти отримані 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутени **2-5** (див. табл. 2.3, Метод 3), а реакцією ізопрену – 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени **12-15** [98] (див. табл. 2.4, Метод 3):



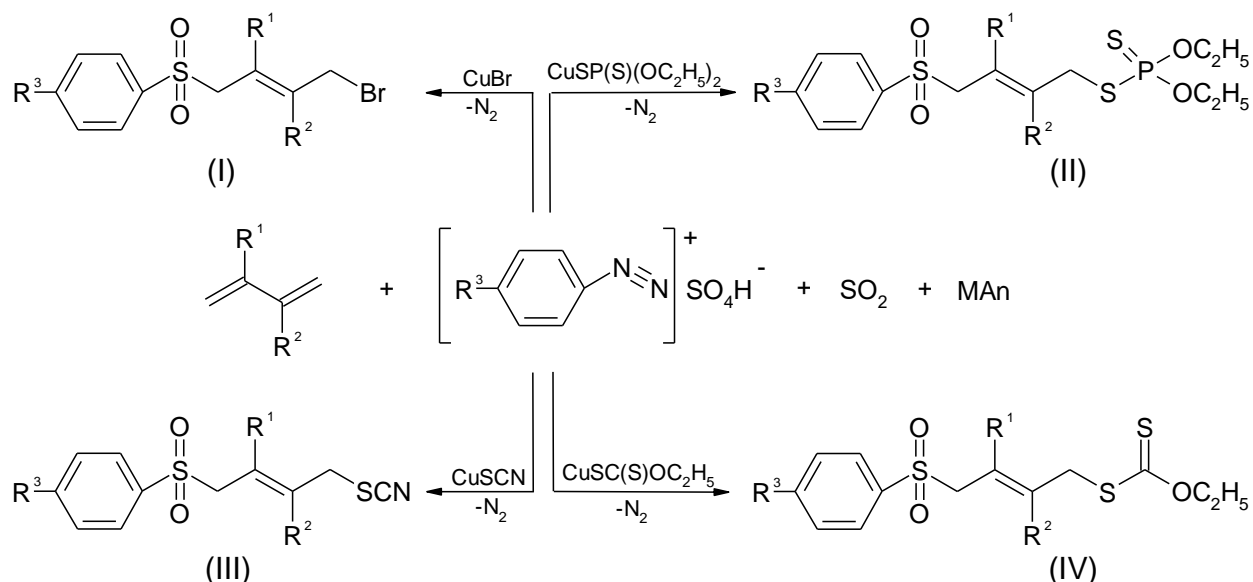
R = H, Ar = *n*-CH₃C₆H₄(**2**), *n*-CH₃OC₆H₄(**3**), *n*-ClC₆H₄(**4**), *n*-BrC₆H₄(**5**);

R = CH₃, Ar = C₆H₅(**12**), *n*-CH₃C₆H₄(**13**), *n*-ClC₆H₄(**14**), *n*-BrC₆H₄(**15**)

Поряд з продуктами **2-5** і **12-15** при реакції хлорарилсульфонілювання з 1,3-дифеніл-, 1,3-ди(*n*-толіл)-, 1,3-ди(*n*-анізил)-, 1,3-ди(*n*-хлорофеніл)- і 1,3-ди(*n*-бромофеніл)триазенами із водного шару реакційної суміші, попередньо нейтралізованої содою, нами були виділені анілін, *n*-толуїдин, *n*-анізидин, *n*-хлоранілін і *n*-броманілін відповідно.

Виявлено, що підвищення основності триазену, супроводжується збільшенням його реакційної здатності в процесах хлорарилсульфонілювання 1,3-бутадієну і ізопрену. Зокрема, жирно-ароматичні триазени виявились більш активними, ніж ароматичні, в зв'язку з чим виходи продуктів **2-5** і **12-15** значно вищі, при введенні в реакцію 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів замість ароматичних аналогів.

Раніше В. М. Найданом було [69] показано, що бутадієн, ізопрен і 2,3-диметилбутадієн реагують з сульфатами арендіазонію в присутності різноманітних аніонів з утворенням продуктів аніонарилсульфонілювання:



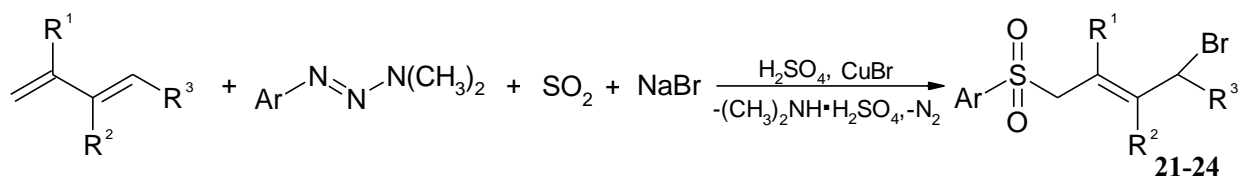
(I) M = K, An = Br, R¹ = CH₃, R² = H, R³ = O₂N;

(II) M = Na, An = SP(S)(OC₂H₅)₂, R¹ = R² = H, R³ = O₂N; R¹ = CH₃, R² = H, R³ = O₂N;

(III) M = NH₄, K, Na, An = SCN, R¹ = R² = H, R³ = Cl, O₂N; R¹ = CH₃, R² = H, R³ = H, O₂N;
R¹ = R² = CH₃, R³ = H, O₂N;

(IV) M = Na, An = SC(S)OC₂H₅, R¹ = CH₃, R² = H, R³ = O₂N

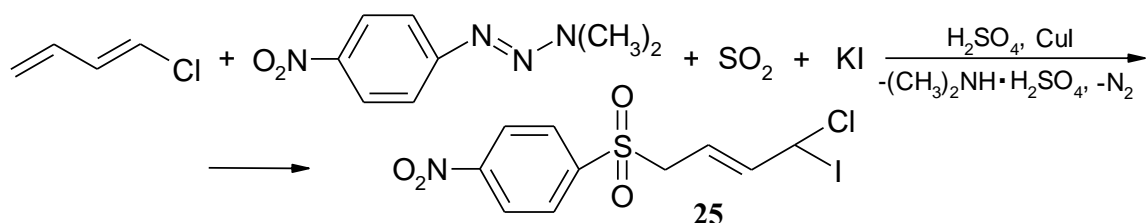
Продовжуючи ці дослідження, ми встановили, що в такого роду реакціях сіль арендіазонію можна замінити 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами, які в аналогічних умовах порівняно легко взаємодіють зі спряженими дієнами в присутності різноманітних аніонів. В процесі взаємодії виділяється азот триазеногрупи, а до спряженої системи в положення 1,4 приєднуються аренсульфонільні радикали і відповідні аніони з утворенням продуктів аніонарилсульфонілювання, які ідентичні до продуктів, одержаних з використанням солей діазонію. В ролі каталізатора ефективні йони купруму(II), які вводились в реакційну суміш у вигляді солі з відповідним аніоном. Так, бутадієн, ізопрен і 1-хлоро-1,3-бутадієн в присутності сульфур(IV) оксиду, бромід-аніонів та концентрованої сульфатної кислоти взаємодіють з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням продуктів бромарилсульфо-нілювання **21-24** (див. табл. 2.6, Метод 2):



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{Ar} = n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**21**); $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{Ar} = n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**22**);

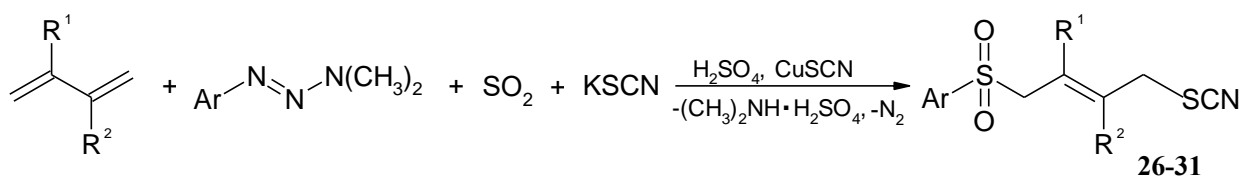
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**23**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$, $\text{Ar} = n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**24**)

1-Хлоро-1,3-бутадиєн в присутності сульфур(IV) оксиду, йодид-аніонів та концентрованої сульфатної кислоти взаємодіє з 1-(*n*-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазеном з утворенням продукту йодарилсульфонілювання **25** (див. табл. 2.6, Метод 2):



Враховуючи те, що при хлорарилуванні 1-хлоро-1,3-бутадиєну атом Хлору приєднується до того карбону, з яким вже був зв'язаний атом Хлору, ми вважаємо що і в даній реакції йод приєднується до карбону, з яким зв'язаний атом Хлору.

При взаємодії бутадиєну, ізопрену і 2,3-диметилбутадиєну з жирно-ароматичними триазенами в присутності сульфур(IV) оксиду, тіоціанат-аніонів та концентрованої сульфатної кислоти утворюються продукти роданоарилсульфонілювання **26-31** (див. табл. 2.6, Метод 2):

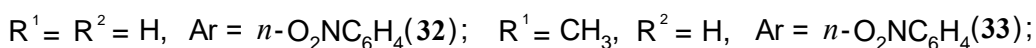
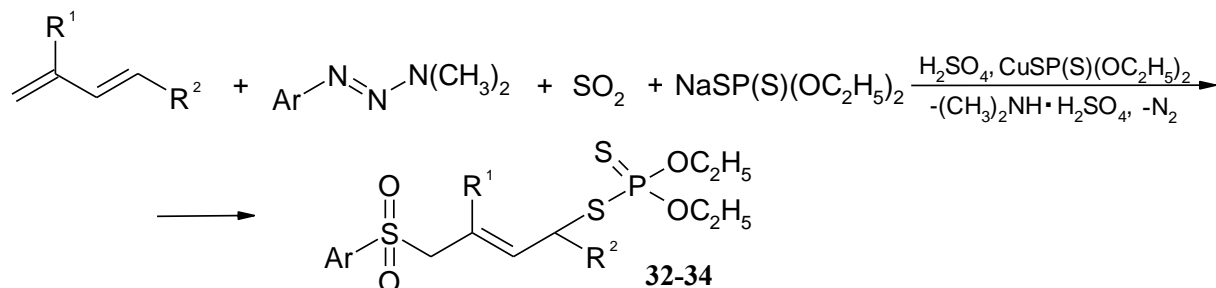


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Ar} = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (**26**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Ar} = n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**27**);

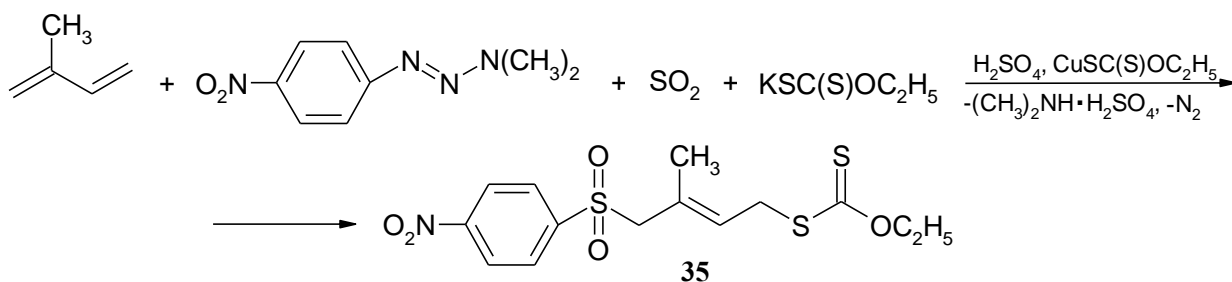
$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**28**); $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{Ar} = n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**29**);

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**30**); $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{Ar} = n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (**31**)

Бутадиєн, ізопрен і 1-хлоро-1,3-бутадиєн в присутності сульфур(IV) оксиду, О,О-діетилдитіофосфат-аніонів та концентрованої сульфатної кислоти взаємодіють з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням продуктів О,О-діетилдитіофосфатоарилсульфонілювання **32-34** (див. табл. 2.6, Метод 2):



В аналогічних умовах реакція ізопрену з 1-(*n*-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазеном в присутності О-етилдитіокарбонат-аніонів приводить до продукту ксантатоарилсульфонілювання **35** (див. табл. 2.6, Метод 2):



Нами встановлено, що використання в реакціях аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів супроводжується деяким підвищенням виходів сполук **26-30**, тоді як виходи сполук **22, 31-33, 35** майже ідентичні таким, що і у випадку використання солей арендіазонію [69].

Будова синтезованих сполук **21-35** строго доказана даними ЯМР ^1H спектроскопії (див. рис. 2.3, табл. 2.7). Найбільш характерними для всіх типів

сполук є синглети протонів групи CH_2SO_2 в діапазоні 3.81-4.54 м.ч., а для сполук **21-23**, **27-29**, **33**, **35** мультиплети протонів в діапазоні 5.17-5.87 м.ч.

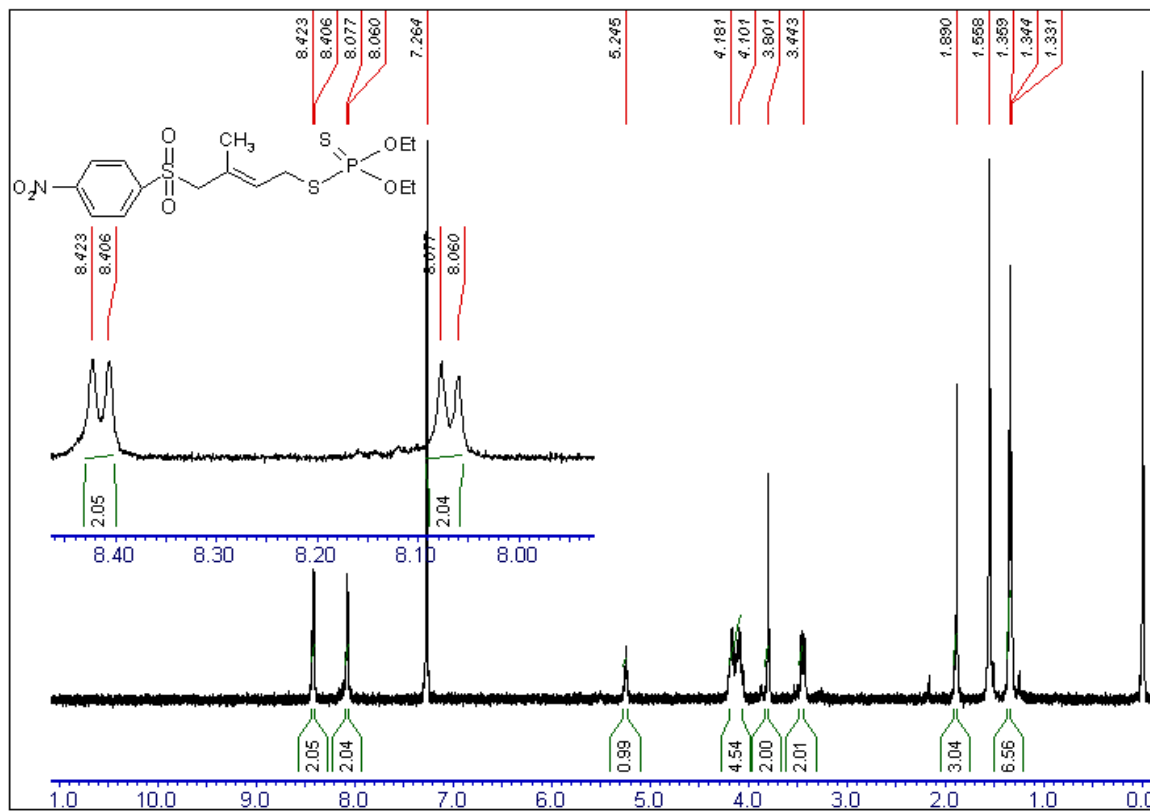
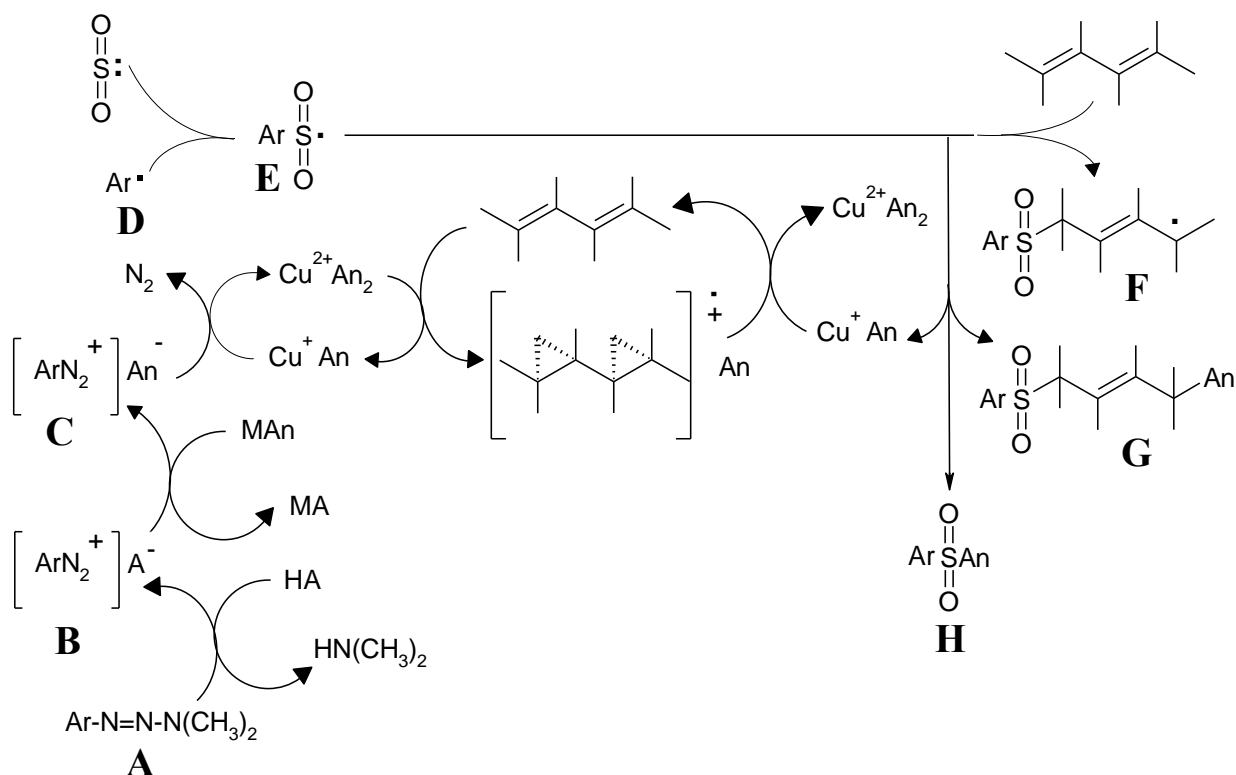


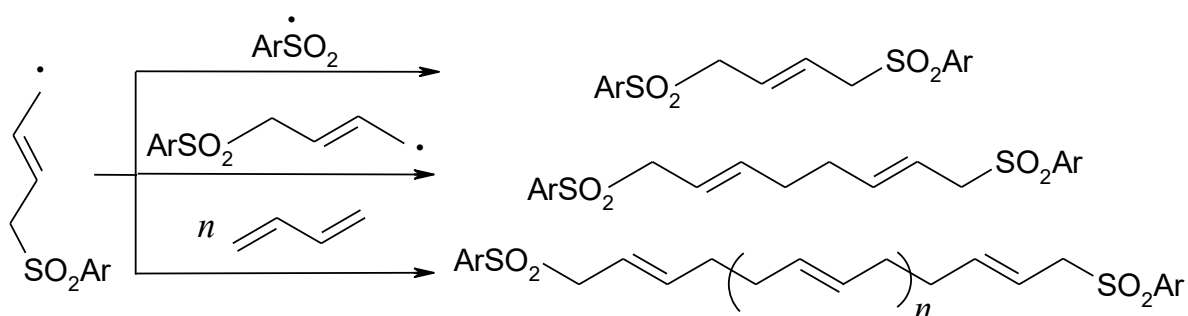
Рис. 2.3. ЯМР ^1H 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-2-метил-4-О,О-діетилдитіофосфато-2-бутену **33**

Утворення сполук **2-8**, **12-35** (Метод 2), на нашу думку, можна пояснити перебігом реакції за йон-радикальним механізмом [114, 115]. 1-Арен-3,3-диметил-1-триазени **A** взаємодіють з мінеральною кислотою, яку додають до реакційного середовища, і розкладаються до солей діазонію **B**. Важливу роль в процесі розкладу триазенів також відіграє сульфатна(IV) кислота, яка присутня в реакційній суміші [98]. Сульфати та сульфіти арендіазонію в подальшому піддаються обміну з аніонами, що введені в реакційну суміш, і утворюють солі арендіазонію **C**, які при контакті з йонами Купруму(I) розкладаються з виділенням азоту і утворенням арильних радикалів **D**. Взаємодія ароматичних радикалів з сульфур(IV) оксидом, приводить до аренсульфонільних радикалів **E**, які при взаємодії з молекулою спряженого дієну утворюють радикали **F** або окиснюються Купрум(II)

йонами до побічних продуктів **H**. При відновленні окисненої форми каталізатора радикалом **F** утворюються продукти приєднання **G**.

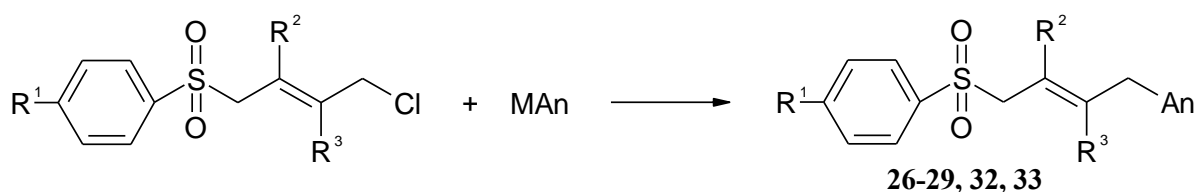


Крім продуктів **G** і **H** реакційні суміші містять неідентифіковані смолисті речовини з фрагментами ArSO₂ в молекулах, що проявляють ненасичений характер. Ймовірно їх утворення відбувається як в результаті взаємодії радикалів **E** і **F**, так і внаслідок рекомбінації радикалів **F**:



Отже, запропоновані нами умови перебігу реакцій дієнових вуглеводнів з хлоридами арендіазонію, жирно-ароматичними та ароматичними триазенами в умовах купрокаталізу є перспективними методами синтезу різноманітних жирно-ароматичних сульфонів.

Відомо, що атом Хлору в похідних 4-хлоро-2-бутенів [69] надзвичайно легко заміщується на інші функціональні групи. Нами встановлено, що нагрівання ацетонового розчину жирно-ароматичних хлоровмісних сульфонів **8**, **12**, **18** в присутності натрієвих солей тіоціанової або О,О-діетилдитіофосфатної кислот приводить до утворення відповідних сполук, які ідентичні продуктам аніонарилсульфонілювання **26-29**, **32**, **33** (див. табл. 2.6, Метод 4):



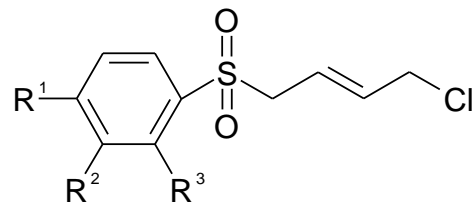
M = K, An = SCN; R² = R³ = H, *n*-ClC₆H₄(**26**), R¹ = *n*-O₂NC₆H₄(**27**); R² = CH₃, R³ = H, R¹ = C₆H₅(**28**), R¹ = *n*-O₂NC₆H₄(**29**); M = Na, An = SP(S)(OC₂H₅)₂, R² = R³ = H, R¹ = *n*-O₂NC₆H₄(**32**); R² = CH₃, R³ = H, R¹ = *n*-O₂NC₆H₄(**33**)

* * *

Таким чином, нами вперше встановлено [113], що жирно-ароматичні та ароматичні триазени є ефективними арилюючими реагентами ненасичених сполук. На відміну від раніше відомих методів аніонарилсульфонілювання ненасичених сполук, в запропонованому нами методі, замість нестійких при кімнатній температурі водних розчинів солей арендіазонію [69] або важкодоступних аренсульфонілхлоридів і високо токсичного ацетонітрилу [65, 91], в реакцію вводяться стійкі при звичайних температурах 1-арен-3,3-диметил-1-триазени. Генеровані із триазенів *in situ* солі арендіазонію є значно ефективнішими реагентами, про що свідчить значне підвищення виходів продуктів реакції, а також зменшення утворення побічних продуктів та смолистих речовин.

Таблиця 2.3

Константи, виходи, та дані елементного аналізу 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів 2-8



№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	Вихід, %		Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Виразувано, %	
				Метод 2	Метод 3						
2	CH ₃	H	H	31	20	66-67	EtOH – H ₂ O, 1:1	Cl 14.30	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂ S	Cl	14.48
3	CH ₃ O	H	H	29	16	61-61.5	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:2	Cl 13.54	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃ S	Cl	13.59
4	Cl	H	H	47	26	67.5-68	EtOH – H ₂ O, 1:1	Cl 26.63	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ S	Cl	26.74
5	Br	H	H	51	27	82-82.5	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	(Cl+Br) 37.37	C ₁₀ H ₁₀ BrClO ₂ S	(Cl+Br)	37.26
6	H	H	O ₂ N	43	–	52-53	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	N 5.17	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N	5.08
7	H	O ₂ N	H	44	–	91-92	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	N 5.12	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N	5.08
8	O ₂ N	H	H	60	–	142-143*	EtOH – H ₂ O, 2:1	N 5.18	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄ S	N	5.08

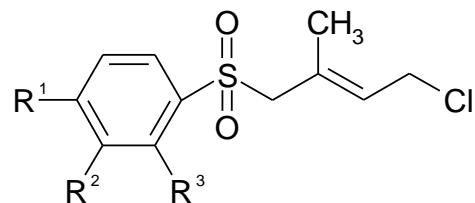
Примітка. Метод 2 – виходи сполук 2-8 одержані при застосуванні 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів

Метод 3 – виходи сполук 2-5, одержані при застосуванні ароматичних триазенів

* – т. пл. співпадає з описаною у роботі [69]

Таблиця 2.4

Константи, виходи та дані елементного аналізу 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенів **12-18**



№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	Вихід, %		Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Виразувано, %	
				Метод 2	Метод 3						
12	H	H	H	65	35	72-73*	EtOH – H ₂ O, 1:1	Cl 14.68	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂ S	Cl	14.49
13	CH ₃	H	H	47	40	84-85*	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	Cl 13.82	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂ S	Cl	13.70
14	Cl	H	H	59	32	78-79*	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	Cl 25.40	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ S	Cl	25.20
15	Br	H	H	52	29	99-99.5	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	(Cl+Br) 35.81	C ₁₁ H ₁₂ BrClO ₂ S	(Cl+Br)	35.64
16	H	H	O ₂ N	44	–	52-53*	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	N 4.90	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₄ S	N	4.83
17	H	O ₂ N	H	44	–	91-92*	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:1	N 4.88	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₄ S	N	4.83
18	O ₂ N	H	H	62	–	137*	EtOH – H ₂ O, 1:1	N 4.71	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₄ S	N	4.83

Примітка. Метод 2 – виходи сполук **12-18** одержані при застосуванні 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів

Метод 3 – виходи сполук **12-15** одержані при застосуванні ароматичних триазенів

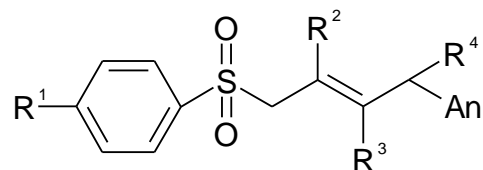
* – т. пл. співпадають з описаними у роботі [69]

Дані спектрів ЯМР ^1H сполук **12-18**

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
12	1.88 с (3H, CH ₃), 3.77 с (2H, CH ₂), 3.96-3.98 д (2H, CH ₂), 5.51 т (1H, CH), 7.55-7.56-7.58 т (2H, J ₁ 7.0, J ₂ 7.5 Гц, C ₆ H ₅), 7.65-7.67-7.68 т (1H, J ₁ 8.0, J ₂ 8.0 Гц, C ₆ H ₅), 7.86-7.88 д (2H, J 6.0 Гц, C ₆ H ₅)
13	1.88 с (3H, CH ₃), 2.46 с (3H, CH ₃), 3.75 с (2H, CH ₂), 3.97-3.99 д (2H, CH ₂ , J 8.0 Гц), 5.33 м (1H, CH), 7.34-7.36 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.73-7.75 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄)
14	1.89 с (3H, CH ₃), 3.76 с (2H, CH ₂), 3.99-3.98 д (2H, J 7.5 Гц, CH ₂), 5.31-5.34 т (1H, J ₁ 8.5, J ₂ 7.0 Гц, CH), 7.53-7.55 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.79-7.81 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄)
15	1.89 с (3H, CH ₃), 3.76 с (2H, CH ₂), 3.97-3.99 д (2H, J 8.0 Гц, CH ₂), 5.32-5.33-5.35 т (1H, J ₁ 8.0, J ₂ 8.0 Гц, CH), 7.65-7.80 м (4H, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄)
16	1.82 с (3H, CH ₃), 4.14-4.16 д (2H, CH ₂ , J 7.5 Гц), 4.36 с (2H, CH ₂), 5.54 т (1H, CH), 7.89-7.91-7.92 т (1H, J ₁ 6.5, J ₂ 8.5 Гц, <i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 7.97-7.99-8.00 т (2H, J ₁ 7.0, J ₂ 7.5 Гц, <i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.08-8.09 д (1H, J 8.0 Гц, <i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
17	1.95 с (3H, CH ₃), 3.84 с (2H, CH ₂), 3.95-3.96 м (2H, CH ₂), 5.25 т (1H, CH), 7.79-7.80-7.82 т (1H, J ₁ 8.5, J ₂ 7.5 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.19-8.21 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.51-8.53 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.70-8.73 д (1H, J 15 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
18	1.94 с (3H, CH ₃), 3.83 с (2H, CH ₂), 3.96-3.97 д (2H, CH ₂), 5.28-5.31 м (1H, CH), 8.07-8.08-8.11 т (2H, J ₁ 8.5, J ₂ 11.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.40-8.42 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)

Таблиця 2.6

Константи, виходи та дані елементного аналізу 4-функціонально заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів **21-35**



№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	An	Вихід, %		Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
						Метод 2	Метод 4							
21	O ₂ N	H	H	H	Br	73	–	133-134	EtOH – H ₂ O, 2:1	N	4.42	C ₁₀ H ₁₀ BrNO ₄ S	N	4.37
22	O ₂ N	CH ₃	H	H	Br	78	–	141-142*	EtOH	N	4.28	C ₁₁ H ₁₂ BrNO ₄ S	N	4.19
23	H	H	H	Cl	Br	44	–	73-74	EtOH – H ₂ O, 1:1	(Cl+Br)	37.36	C ₁₀ H ₁₀ BrClO ₂ S	(Cl+Br)	37.26
24	O ₂ N	H	H	Cl	Br	52	–	177-178	CH ₃ COOH – H ₂ O, 3:1	N	3.90	C ₁₀ H ₉ BrClNO ₄ S	N	3.95
25	O ₂ N	H	H	Cl	I	32	–	78-79	<i>n</i> -Бутанол	(Cl+I)	41.75	C ₁₀ H ₉ IClO ₄ S	(Cl+I)	41.89
26	Cl	H	H	H	SCN	74	75	89-90*	H ₂ O	N	5.09	C ₁₁ H ₁₀ ClNO ₂ S ₂	N	4.87
27	O ₂ N	H	H	H	SCN	85	90	132-133*	EtOH – H ₂ O, 3:1	N	9.46	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₄ S ₂	N	9.39
28	H	CH ₃	H	H	SCN	76	81	85-86*	EtOH – H ₂ O, 1:10	N	5.39	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ S ₂	N	5.24

Таблиця 2.6
(продовження)

№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	An	Вихід, %		Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вираховано, %	
						Метод 2	Метод 4			N	S		N	S
29	O ₂ N	CH ₃	H	H	SCN	67	70	113-114*	CH ₃ COOH – H ₂ O, 2:1	N	8.85	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	N	8.97
30	H	CH ₃	CH ₃	H	SCN	83	–	106*	EtOH – H ₂ O, 1:1	N	4.89	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ S ₂	N	4.98
31	O ₂ N	CH ₃	CH ₃	H	SCN	84	–	107-108*	EtOH – H ₂ O, 1:1	N	8.41	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	N	8.58
32	O ₂ N	H	H	H	SP(S)(OC ₂ H ₅) ₂	52	56	104-105*	EtOH	N	3.40	C ₁₄ H ₂₀ NO ₆ PS ₃	N	3.29
33	O ₂ N	CH ₃	H	H	SP(S)(OC ₂ H ₅) ₂	54	60	77-78*	гексан	N	3.15	C ₁₅ H ₂₂ NO ₆ PS ₃	N	3.19
34	O ₂ N	H	H	Cl	SP(S)(OC ₂ H ₅) ₂	46	–	175-176 з розкладом	EtOH – H ₂ O, 2:1	N	2.95	C ₁₄ H ₁₉ ClNO ₆ PS ₃	N	3.04
35	O ₂ N	CH ₃	H	H	SC(S)OC ₂ H ₅	60	–	118-119*	EtOH	N	3.91	C ₁₄ H ₁₇ NO ₅ S ₃	N	3.73

Примітка. Метод 2 – виходи сполук **21-35** одержані при застосуванні 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів

Метод 4 – виходи сполук **27-33** одержані зустрічним синтезом

* – т. пл. співпадають з описаними у роботі [69]

Таблиця 2.7

Дані спектрів ЯМР ^1H деяких із синтезованих сполук **21-35**

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
21	3.75-3.95 м (4H, CH ₂), 5.74-5.75 м (2H, CH), 8.07-8.09 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.41-8.43 д (2H, J 8.5, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
22	1.92 с (3H, CH ₃), 3.84-3.85, 3.86-3.89 д.д (4H, J ₁ 5.0, J ₂ 15.5 Гц, CH ₂), 5.36-5.37-5.39 т (1H, J ₁ 8.5, J ₂ 8.0 Гц, CH), 8.09-8.07 д (2H, J 8.5, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.40-8.42 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
23	3.83-3.85 д (2H, CH ₂), 5.85-5.86-5.87 т (2H, J ₁ 5.0, J ₂ 6.5 Гц, CH), 6.11-6.13 д (1H, CH), 7.57-7.58-7.60 т (2H, J ₁ 7.5, J ₂ 7.5 Гц, C ₆ H ₅), 7.67-7.68-7.70 т (1H, J ₁ 7.0, J ₂ 7.5 Гц, C ₆ H ₅), 7.86-7.87 д (2H, J 7.5 Гц, C ₆ H ₅)
27	3.52-3.53 д (2H, CH ₂), 3.93-3.94 д (2H, CH ₂), 5.81 м (2H, CH), 8.13-8.15 д (2H, J 8.5, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.43-8.45 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
28	1.77 с (3H, CH ₃), 3.72-3.73 д (2H, CH ₂), 4.14 с (2H, CH ₂), 5.29 т (1H, CH), 7.62-7.63-7.65 т (2H, J ₁ 7.5, J ₂ 7.5 Гц, C ₆ H ₅), 7.72-7.74-7.75 т (1H, J ₁ 7.5, J ₂ 7.0 Гц, C ₆ H ₅), 7.85-7.87 д (2H, J 7.5 Гц, C ₆ H ₅)

Таблица 2.7
(продовження)

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
29	1.96 с (3H, CH ₃), 3.55-3.57 д (2H, CH ₂), 3.89 с (2H, CH ₂), 5.35-5.37-5.39 т (1H, CH), 8.12-8.134д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.43-8.44 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
30	1.30 с (3H, CH ₃), 1.83 с (3H, CH ₃), 3.80 с (2H, CH ₂), 4.16 с (2H, CH ₂), 7.62-7.64-7.65 т (2H, J ₁ 8.0, J ₂ 7.5 Гц, C ₆ H ₅), 7.74-7.76-7.77 т (1H, J ₁ 7.0, J ₂ 6.5 Гц, C ₆ H ₅), 7.87-7.88 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₅)
31	1.61 с (3H, CH ₃), 1.96 с (3H, CH ₃), 3.66 с (2H, CH ₂), 4.00 с (2H, CH ₂), 8.16-8.18 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.43-8.44 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
33	1.33-1.344-1.36 т (6H, CH ₃), 1.89 с (3H, CH ₃), 3.44 м (2H, CH ₂), 3.81 с (2H, CH ₂), 4.10-4.18 м (4H, CH ₂), 5.25 т (1H, CH), 8.06-8.08 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.41-8.42 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
35	1.30-1.31-1.32 т (3H, CH ₃), 1.80 с (3H, CH ₃), 3.62-3.64 д.д (2H, CH ₂), 4.25 с (2H, CH ₂), 4.49-4.51-4.52-4.54 д.д (2H, J ₁ 6.5, J ₂ 7.5 Гц, CH ₂), 5.17 т (1H, CH), 8.07-8.08 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.39-8.41 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)

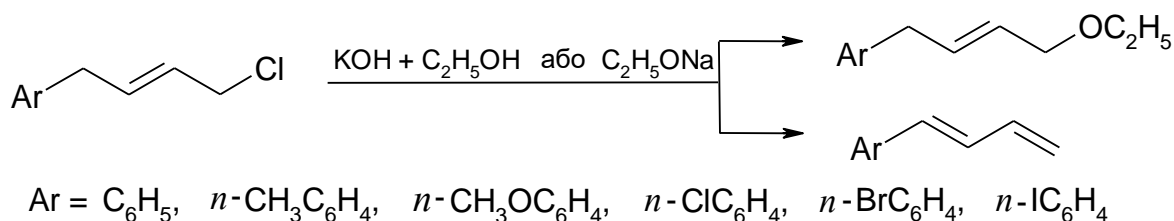
РОЗДІЛ 3

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЗАМІСНИКІВ У 4-ЗАМІЩЕНИХ 1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-2-БУТЕНАХ

Продукти аніонарилсульфонілювання 1,3-бутадієну та його гомологів – 4-функціонально заміщені 1-аренсульфоніл-2-бутени містять в алільному положенні атоми Хлору, Брому, тіоціанатну групу тощо. Вони є надзвичайно реакційноздатними і легко вступають у взаємодію з різними нуклеофільними реагентами, тому можуть бути використані для синтезу різноманітних сульфоніловмісних сполук, що належать до різних класів органічних сполук і можуть знайти застосування як фізіологічно активні речовини, а також використані як синтони в тонкому органічному синтезі.

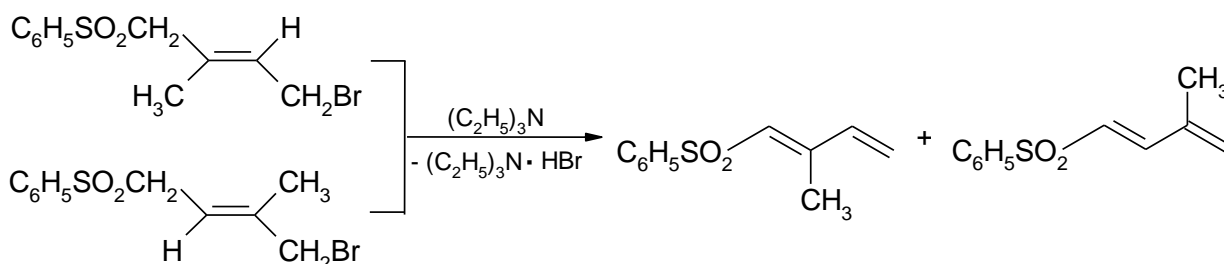
3.1. Взаємодія 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з триетиламіном

Можна було очікувати, що хімічна активність галогену в синтезованих нами 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенах буде близькою до активності атома Хлору в 1-арен-4-хлоро-2-бутенах. Відомо [15, 31], що хлораренбутени в ароматичному ядрі яких є електронодонорні замісники або атоми галогенів, так само як і фенілхлоробутен, легко дегідрогалогенуються спиртовим розчином калій гідроксиду або натрій етилату. Продуктами такого дегідрохлорування є 1-арен-4-алкокси-2-бутени та 1-арен-1,3-бутадієни в приблизно однаковому співвідношенні:

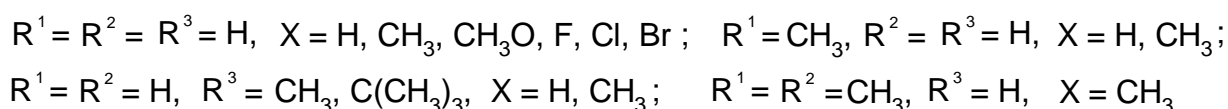
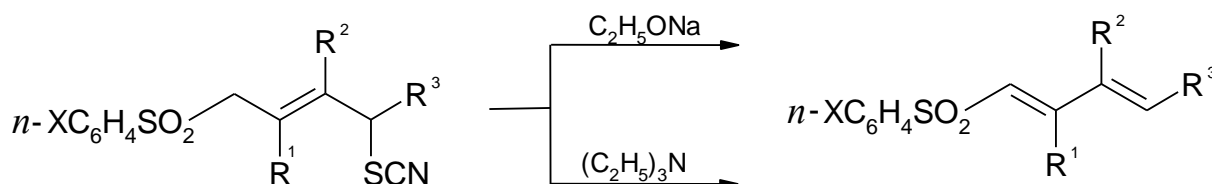


В роботах [99, 116, 117] показано, що продукти реакції Ашера-Вофсі при дії таких основ, як триалкіламіни, етаноламіни [117] або натрій етилат [118] утворюють відповідні α -аренсульфонілбутадієни. Авторами [63] вста-

новлено, що суміш 1-бензенсульфоніл-2-метил-4-бромо-2-бутену і 1-бензенсульфоніл-3-метил-4-бромо-2-бутену, отримана при взаємодії бензенсульфоброміду з ізопреном, при дії триетиламіну легко відщеплює гідрогенбромід з утворенням суміші ізомерних 1-бензенсульфоніл-2-метил- і 1-бензенсульфоніл-3-метил-1,3-бутадієнів:

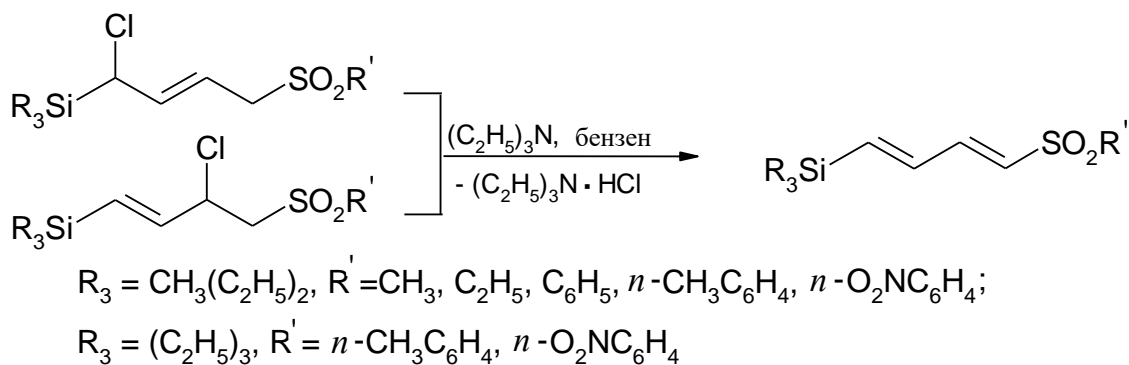


Аналогічно проходить 1,4-елімування тіоціанатовмісних етиленових сульфонів [118] при їх нагріванні з еквівалентною кількістю триетиламіну в середовищі бензену або зі спиртовим розчином натрій етилату, що приводить до утворення сульфонів з 1,3-дієнвою системою зв'язків:

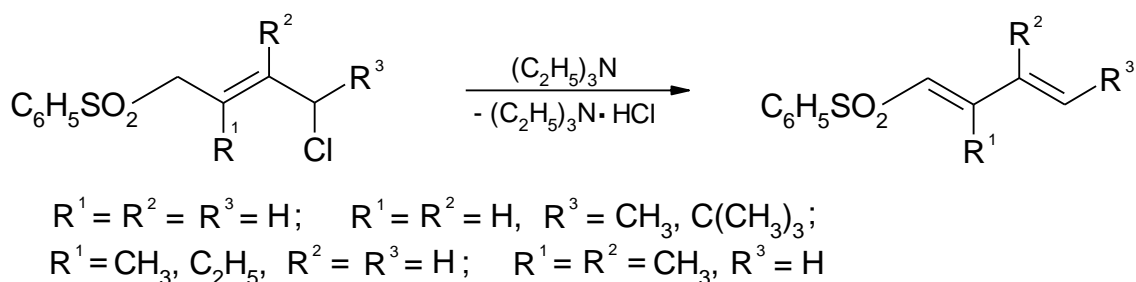


Слід відзначити, що у випадку взаємодії 1-(*n*-толїлсульфоніл)-2,3-диметил-4-тіоціанато-2-бутену з натрій етилатом проходить «аномальне» дегідророданування з утворенням 2-(*n*-толїлсульфонілметил)-3-метил-1,3-бутадієну.

Силіційвмісні сульфи [119], отримані в умовах реакції Ашера-Вофсі приєднанням алкіл- і аренсульфонілхлоридів до метилдіетилсиліл- і триетилсиліл-1,3-бутадієнів також практично кількісно дегідрохлоруються триетиламіном в розчині бензену:



Відомо [99], що хлоровмісні сульфи, отримані ініційованим купрум(I) хлоридом приєднанням бензенсульфохлориду до дивінілу, ізопрену, піперилену, 2-етил-1,3-бутадієну та 5,5-диметил-1,3-гексадієну, легко і практично кількісно дегідрохлоруються триетиламіном в спиртовому, ацетонітрильному або бензеновому розчинах з утворенням відповідних 1,3-дієнових сульфонів:



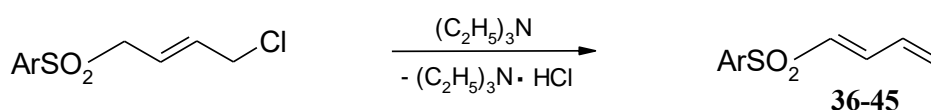
Відзначено [116], що швидкість 1,4-елімінування в даній реакції залежить від природи замісника в *пара*-положенні ароматичного ядра. Вона знижується при введенні електронодонорних замісників в ароматичне ядро і підвищується з ростом електроноакцепторних властивостей цих замісників. Елімінування гідрогенхлориду залежить і від основності аміну [117], а також стеричної доступності нуклеофільного центру аміну і протона, який відщеплюється від алкенільного фрагмента. Це вказує на те, що стадією, яка контролює швидкість даної реакції є депротонування субстрату, і найбільш ймовірним є E_{1cB} -подібний механізм, причому його так званий нерівноважний E_{1cB_1} варіант. Хоча повністю виключать E_{1cB_R} механізм не має підстав.

З наведених вище літературних даних видно, що дегідрохлорування 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів майже не вивчене, а в роботі [99] наведено константи тільки для 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадієну, отриманого дегідрохлоруванням 1-фенілсульфоніл-4-хлоро-2-бутену.

З метою розширення препаративних можливостей, а також для вивчення нових закономірностей реакції 1,4-елімінування було доцільним дослідити дегідрохлорування 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з різними за природою замісниками і різним положенням цих замісників у ароматичному ядрі.

Нами встановлено, що в реакцію дегідрохлорування вступають *орто*-, *мета*- і *пара*-заміщені в ароматичному ядрі 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутену, які утворюються в умовах купрокаталізу взаємодією відповідних хлоридів арендіазонію з 1,3-бутадієном в присутності сульфур(IV) оксиду.

Дегідрохлорування 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів проводили за методикою, описаною в роботі [99]. Встановлено, що при нагріванні впродовж 2-3 год. продуктів хлорарилсульфонілювання дивінілу **1-9**, **11** з еквімолярною кількістю триетиламіну в розчині бензену, етанолу або ацетонітрилу, утворюються 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни **36-45** [137] з виходами 48-95%:



Ar = C₆H₅(**36**), *n*-CH₃C₆H₄(**37**), *n*-CH₃OC₆H₄(**38**), *n*-ClC₆H₄(**39**), *n*-BrC₆H₄(**40**),
o-O₂NC₆H₄(**41**), *m*-O₂NC₆H₄(**42**), *n*-O₂NC₆H₄(**43**), *n*-HOCC₆H₄(**44**), *n*-H₂NSO₂C₆H₄(**45**)

Константи, виходи та дані елементного аналізу синтезованих 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **36-45** приведені в таблиці 3.1.

При проведенні реакції дегідрохлорування 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів **1-9**, **11** за допомогою триетиламіну в абсолютному етанолі, можливе утворення продуктів заміщення атома Хлору на етоксильну групу нами не спостерігалось.

Використання в даних реакціях в ролі розчинника бензену, на відміну від етанолу та ацетонітрилу, дає можливість відразу після нагрівання реакційної суміші відділяти нерозчинний в бензені гідрохлорид триетиламіну, що значно полегшує виділення 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Нами з'ясовано, що стійкість 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **36-45** залежить від будови ароматичного радикала. Так, дієни **41-45**, ароматичні ядра яких в *орто*-, *мета*- або *пара*-положеннях містять замісники другого роду, зберігаються без помітної зміни впродовж декількох місяців [94, 96, 97]. Аренсульфонілбутадієни **37-40**, які містять в *пара*-положенні замісники першого роду, а також 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадієн **36**, навпаки, виявились надзвичайно реакційноздатними сполуками [92, 93]. Вони зазнають хімічних перетворень при зберіганні, нагріванні, а також відгонці розчинника (бензену, хлороформу і діетилового етеру). В зв'язку з цим, нами був розроблений метод дегідрохлорування хлоровмісних сульфонів **1-5** триетиламіном в розчині ацетону. Встановлено, що при цьому реакція закінчується за декілька хвилин при кімнатній температурі, а осмолення в реакційній суміші майже не спостерігається. Утворені сульфоніловмісні дієни **36-40** вводили в подальші реакції без попередньої очистки і виділення їх із ацетонового розчину [92, 93].

Узагальнюючи результати досліджень, які описані в джерелах [91, 117, 120] можна припустити, що 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни **36-45**, отримані нами дегідрохлоруванням 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів, являють собою *транс-s-транс*-дієни.

Нами проведені квантовохімічні розрахунки електронної будови і геометрії молекул одержаних 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів за методом СУП Харті-Фока в напівемпіричному наближенні РМ3 з урахуванням конфігураційної взаємодії (СУП РМ3 КВ) [121]. Проведена оптимізація геометричної структури всіх продуктів реакції, проаналізовані довжини

зв'язків, валентні і двогранні кути, порядки зв'язків і заряди на атомах (див. додаток А).

Одержані квантовохімічні дані дають можливість зробити висновок про значне послаблення спряження у 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнах, а також вказують на те, що аренсульфонільні замісники і атоми Карбону дієнової системи розміщуються в просторі у різних площинах. Зміщення електронної густини до аренсульфонільної групи, як видно із квантовохімічних розрахунків, приводить до перерозподілу електронної густини на атомах C^{15} – C^{18} карбонового ланцюга, тобто на крайніх атомах Карбону, виникають більші часткові негативні заряди. На атомах C^{16} у всіх досліджуваних нами аренсульфонілбутадієнах зосереджений частковий позитивний заряд. Найбільший позитивний заряд виникає під впливом двох атомів Оксигену на атомі Сульфуру, який і стягує електронну густину на себе, як з ароматичного ядра, так і з карбонового ланцюга дієнової системи.

Будова сульфоніловмісних дієнів **41-45** підтверджена даними ЯМР 1H спектроскопії (див. рис. 3.1, табл. 3.2).

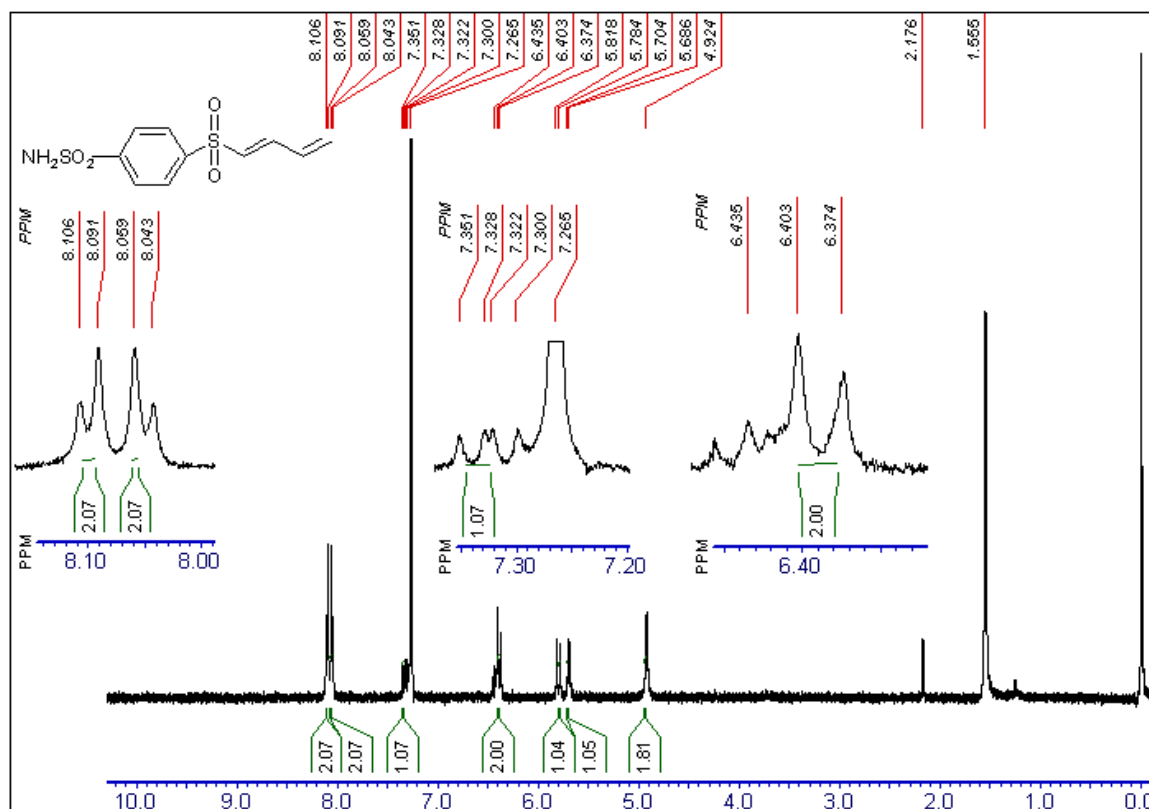


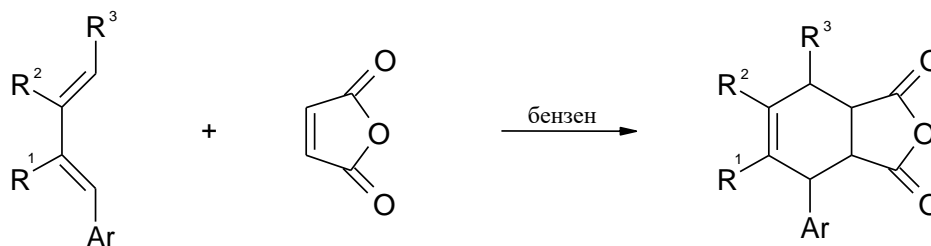
Рис. 3.1. ЯМР 1H 1-(*n*-сульфамойлфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну **45**

В ЯМР ^1H спектрі **41** фіксуються *два протони групи* CH_2 у вигляді дублета дублетів при 5.67-5.70 і 5.76-5.82 м.ч., *протони трьох груп* CH при 5.42-6.54(м), 6.86-6.91(д), 7.29-7.32(м), *протони ароматичного ядра* в області 7.77-8.19 м.ч.

В ЯМР ^1H спектрі **45** чітко фіксуються *два протони групи* NH_2 у вигляді синглету при 4.92 м.ч., *два протони групи* CH_2 – дублет дублетів при 5.67-5.70 і 5.78 і 5.82 м.ч., *протони трьох груп* CH – мультиплети при 6.37 і 6.44 м.ч., дублет дублетів при 7.30-7.35 м.ч., *протони ароматичного ядра* в області 8.04-8.11 м.ч.

З урахуванням значного послаблення спряження у 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнах нами вивчена їх хімічна активність у реакції Дільса-Альдера.

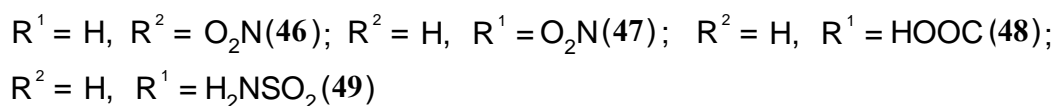
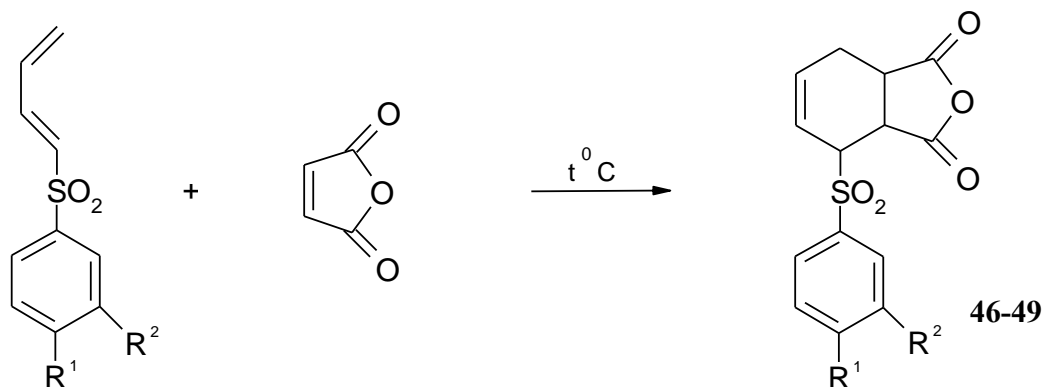
З літератури відомо, що 1-арен-1,3-бутадієни [15, 16], 1-арен-2,3-диметил-1,3-бутадієни [22], 1-арен-1,3-пентадієни [23] та 1-арен-4-хлоро-1,3-бутадієни [24] взаємодіють з малеїновим ангідридом з утворенням відповідних 1-арен-1,4,5,6-тетрагідрофталевих ангідридів:



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $n\text{-IC}_6\text{H}_4$, o -, m -, $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{H}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$

Встановлено, що 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни надзвичайно важко вступають в реакцію дієнового синтезу з малеїновим ангідридом [97]. Нагрівання компонентів в розчинах бензену або ксилену в присутності йоду не привело до позитивного результату. Тільки при довготривалому сплавленні еквімолярних кількостей 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **42-45** з свіжосублімованим малеїновим ангідридом утворюються з невеликими

виходами кристалічні ангідриди 1-аренсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот **46-49**. Більш активними в реакції з малеїновим ангідридом виявились дієни **42**, **43** які давали кристалічні адукти вже при сплавленні компонентів на водяній бані, натомість дієни **44**, **45** вступали в реакцію тільки при нагріванні реакційної суміші в запаяній ампулі при температурі 200-220° С.



Аренсульфонілбутадієни **36-40**, внаслідок їх нестійкості, в реакцію конденсації з малеїновим ангідридом нам ввести не вдалось. Дієн **41** не взаємодіє з малеїновим ангідридом, що зумовлено, безперечно, сильним зменшенням електронної густини, а відповідно, і хімічної активності дієнної системи *орто*-нітрофенілсульфонільним замісником [94].

Будова адуктів **46-49** підтверджена даними ЯМР 1H спектроскопії (див. рис. 3.2, табл. 3.2). В ЯМР 1H спектрі сполуки **46** два протони групи CH_2 фіксуються у вигляді мультиплету при 2.56 м.ч., два протони в двох групах $CHC=O$ – мультиплетом при 3.84 м.ч., протон групи CH – триплетом при 5.03 м.ч., протон групи CH – триплетом при 5.67 м.ч., протон групи $CHSO_2$ – мультиплетом при 6.29 м.ч., протони ароматичного ядра проявляються в області 7.94-8.59 м.ч.

В ЯМР 1H спектрі сполуки **47** два протони групи CH_2 проявляються мультиплетом при 2.49-2.55 м.ч., два протони в двох групах $CHC=O$ – мультиплетом при 3.85 м.ч., протон групи CH – триплетом при 4.98-5.01 м.ч.,

протон групи CH – триплетом при 5.62 м.ч., протон групи CHSO₂ – мультиплетом при 6.28 м.ч., протони ароматичного ядра мультиплетом в області 8.12-8.46 м.ч.

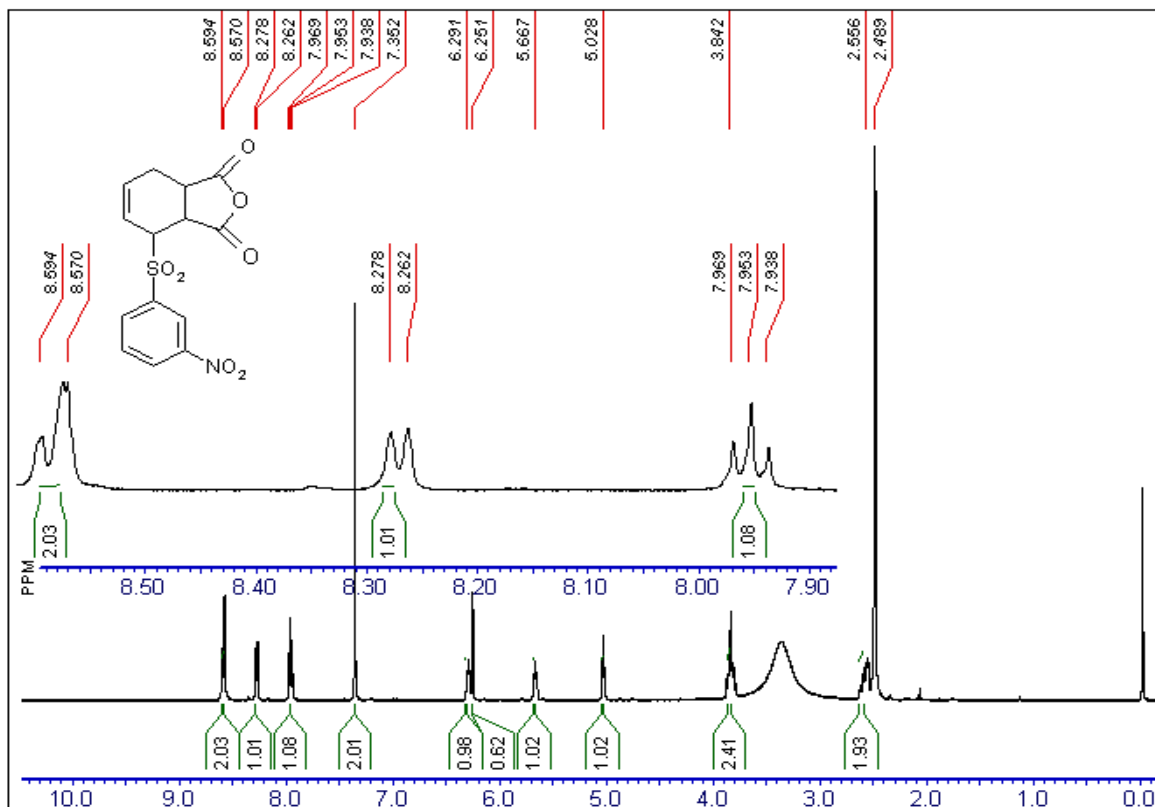


Рис. 3.2. ЯМР ¹H ангідриду 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-1,4,5,6-тетрагідрофталової кислоти **46**

Як відомо [122], перебігу реакції дієнового синтезу сприяє наявність електродонорних груп у молекулі дієну. Незначна активність 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **36-45** в реакції Дільса-Альдера, на нашу думку, обумовлена впливом аренсульфонільної групи, яка істотно зменшує електронну густину подвійних зв'язків і значно послаблює спряження у таких дієнах.

Виходячи з відповідних продуктів реакції хлорарилсульфонілювання, запропонований метод дозволяє в одну стадію синтезувати різноманітні 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни, з ароматичним замісником функціоналізованим нітро-, метокси-, карбокси-, сульфоамільною групами, що з'єднаний зі спряженою частиною молекули через сульфонільну групу, які є цікавим

об'єктом для модифікації каучуків. Проведена у відділі олігомерів та синтетичних каучуків Інституту хімії високомолекулярних сполук (ІХВС) Національної академії наук України кополімеризація 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну з ізопреном показала, що ці мономерні добре кополімеризуються і, таким чином, в полімер вводиться активна нітрогрупа в ароматичному кільці, яка може підлягати полімераналогічним перетворенням, наприклад, відновленням до аміногрупи. Сама нітрогрупа має значний дипольний момент, отже, здатність до сильної фізичної взаємодії з іншими групами, що може дозволити підвищити адгезію до наповнювачів гум та шинного корду. Це стосується і інших функціональних груп в бутадієновому мономері.

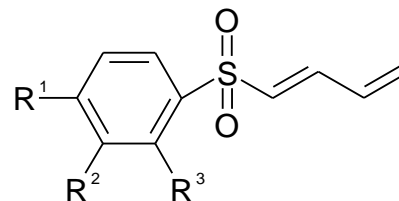
Очевидно, що ці аспекти повинні бути досліджені в промислових гумових сумішах для визначення перспектив використання нових синтезованих дієнових мономерів і їх кополімеру як модифікаторів каучуків та гум. На основі проведених досліджень ІХВС НАНУ зроблений висновок про доцільність використання нових дієнових мономерів 1-(*n*-R-фенілсульфоніл)-1,3-бутадієну.

3.2. Взаємодія продуктів хлорарилсульфонілювання спряжених дієнових вуглеводнів з вторинними амінами

Алільний атом Хлору в 1-арен-4-хлоро-2-бутенах може легко замінюватись на цілий ряд реагентів нуклеофільного характеру [26, 39, 40, 53, 58]. Зокрема, взаємодія з вторинними амінами приводить до утворення третинних жирно-ароматичних амінів. Так, продукти хлорарилування 2,3-дихлоро-бутадієну-1,3 і 2-хлоро-3-метилбутадієну-1,3 з диметиламіном, діетиламіном, піперидином, морфоліном і піролідіном дають відповідні N-(1-арен-2,3-дихлоро-2-бутен-4-іл)діалкіламіни [25, 59] і N-(1-арен-3-метил-2-хлоро-2-бутен-4-іл)діалкіламіни [28] з виходами відповідно 43-68% і 51-83%. При взаємодії 1-арен-2,3,4-трихлоро-2-бутенів з триетиламіном [59] утворюються четвертинні амонійні солі з виходами 60-87%:

Таблиця 3.1

Константи, виходи та дані елементного аналізу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **36-45**



№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	Вихід, %	Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Вираховано, %
36 *	H	H	H	73**	—	гексан	S 16.41	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ S	S 16.50
37 *	CH ₃	H	H	87**	—	гексан	S 15.22	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S	S 15.39
38 *	CH ₃ O	H	H	83**	—	гексан	S 14.16	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ S	S 14.29
39 *	Cl	H	H	53**	—	EtOH – H ₂ O, 2:1	Cl 15.20	C ₁₀ H ₉ ClO ₂ S	Cl 15.50
40	Br	H	H	69	44-45	EtOH – H ₂ O, 1:1	Br 28.84	C ₁₀ H ₉ ClO ₂ S	Br 29.25
41	H	H	O ₂ N	62	79-80	EtOH – H ₂ O, 2:1	N 5.70	C ₁₀ H ₉ NO ₄ S	N 5.55

Таблиця 3.1
(продовження)

№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	Вихід, %	Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
42	H	O ₂ N	H	76	61-62	EtOH – H ₂ O, 2:1	N 5.76	C ₁₀ H ₉ NO ₄ S	N 5.55
43	O ₂ N	H	H	95	102-103	EtOH – H ₂ O, 2:1	N 5.76	C ₁₀ H ₉ NO ₄ S	N 5.55
44	HOOC	H	H	92	174-175	EtOH – H ₂ O, 1:2	S 13.20	C ₁₁ H ₁₀ O ₄ S	S 13.45
45	H ₂ NSO ₂	H	H	48	184-185	EtOH – H ₂ O, 1:2	N 5.02	C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ S ₂	N 5.12

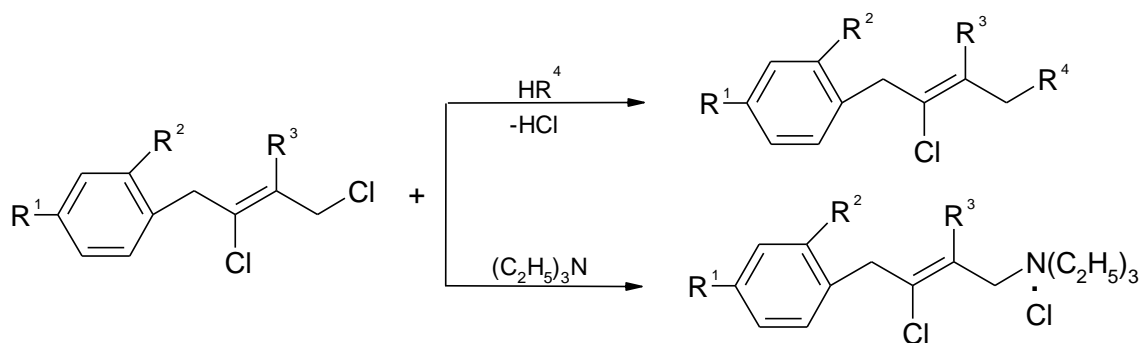
Примітка. * – олієподібні речовини

** – вихід по солянокислому триетиламіну

Таблиця 3.2

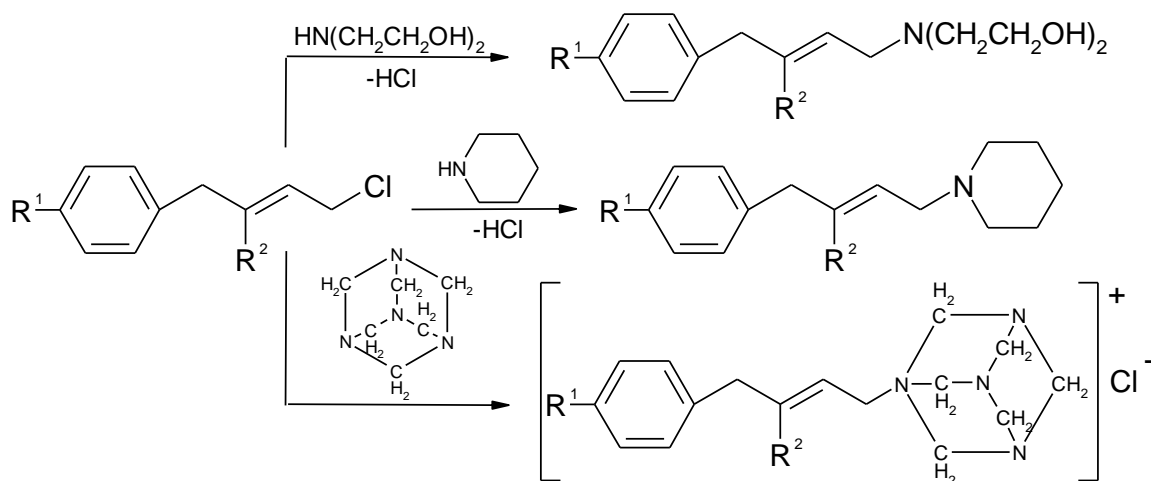
Дані спектрів ЯМР ^1H 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **41**, **45** та деяких адуктів **46**, **47**

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
41	5.67-5.70 д (1H, CH ₂ , J 9 Гц), 5.76-5.82 д (1H, CH ₂ , J 17,1 Гц), 5.42-6.54 м (1H, CH), 6.86-6.91 д (1H, CH, J 15 Гц), 7.29-7.32 м (1H, CH), 7.77-7.83 м (3H, <i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.16-8.19 д.д (1H, <i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
45	4.92 с (2H, NH ₂), 5.67-5.70 д (1H, J 9.0 Гц, CH), 5.78-5.82 д (1H, J 17.0 Гц, CH), 6.37-6.40-6.44 м (2H, CH ₂), 7.30-7.32-7.33-7.35 д.д (1H, J ₁ 11.0, J ₂ 11.5 Гц, CH), 8.04-8.06 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 8.09-8.11 д (2H, J 7.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
46	2.56 м (2H, CH ₂), 3.84 м (2H в CHCO), 5.03 т (1H, CH), 5.67 т (1H, CH), 6.29 м (1H в CHSO ₂), 7.94-7.95-7.97 т (1H, J ₁ 7.5, J ₂ 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.26-8.28 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.57 д (1H, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.59 с (1H, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
47	2.49-2.55 м (1H, CH), 2.59 м (1H, CH), 3.85 м (2H, CH ₂), 4.98-4.99-5.01 т (1H, CH), 5.62 т (1H, CH), 6.28 м (1H, CH), 8.12-8.13 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.44-8.46 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)



$R^1 = R^2 = H, R^3 = Cl, R^4 = N(CH_3)_2, N(C_2H_5)_2$; $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = Cl, R^4 = N(C_2H_5)_2, N(CH_2)_5, C_4H_8NO$; $R^1 = H, R^2 = Br, R^3 = Cl, R^4 = N(CH_2)_5, C_4H_8NO$; $R^1 = H, CH_3, CH_3O, R^2 = H, R^3 = CH_3, R^4 = N(C_2H_5)_2, N(CH_2)_4, C_4H_8NO, N(CH_2)_5$; $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^1 = H, R^2 = Br$

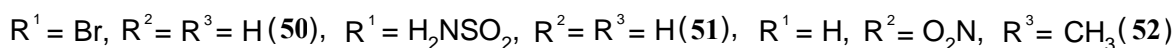
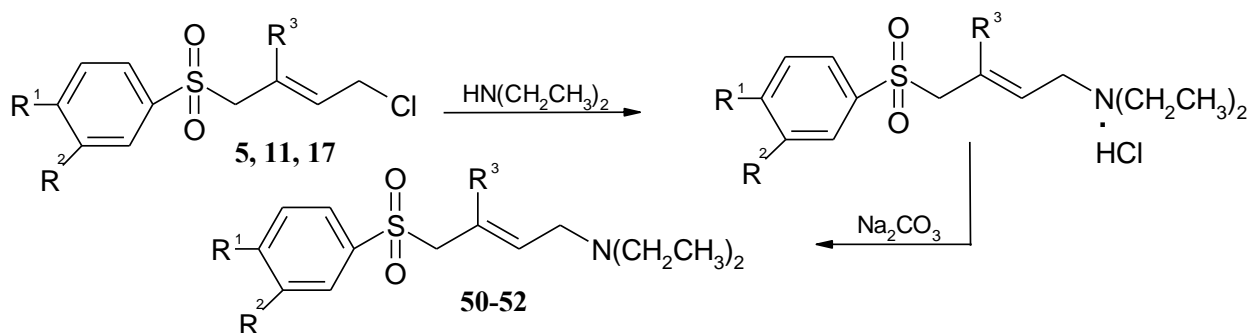
При нагріванні 1-арен-4-хлоро-2-бутенів, 1-арен-2-метил-4-хлоро-2-бутенів з діетаноламіном [17, 60] утворюються відповідно N-(1-арен-2-бутен-4-іл)діетаноламіни і N-(1-арен-2-метил-2-бутен-4-іл)діетаноламіни (вихід 63-67%), а 1-феніл-2-метил-4-хлоро-2-бутен з піперидином утворює N-(1-феніл-2-метил-2-бутен-4-іл)піперидин з виходом 95 % [17, 123]. Взаємодія 1-феніл-2-метил-4-хлоро-2-бутену з гексаметилентетраміном [123] приводить до утворення хлориду N-(1-феніл-2-метил-2-бутен-4-іл)гексаметилентетрамінію з виходом 85%:



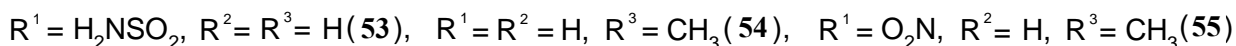
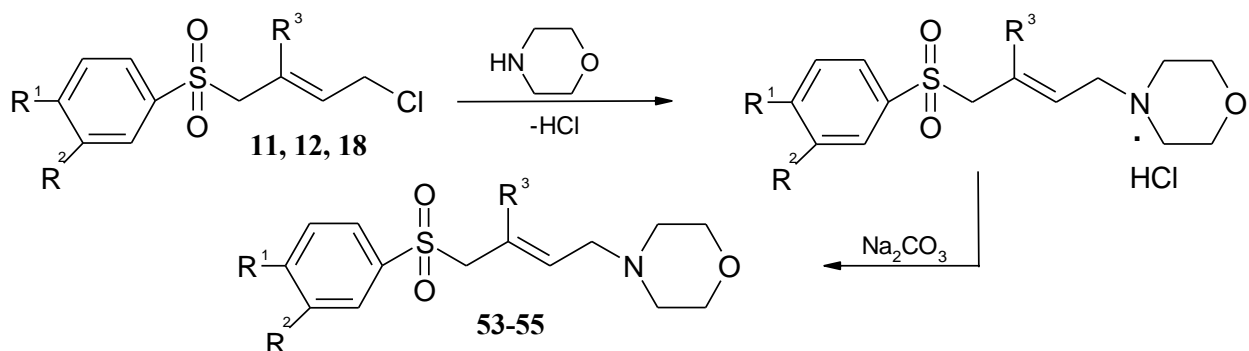
$R^1 = F, (C_2H_5)_2N(CH_2)_2OOC, R^2 = H$; $R^1 = H, CH_3, CH_3O, F, Cl, Br, I, C_2H_5OOC, NH_2SO_2, C_3H_2NSNHSO_2, R^2 = CH_3$; $R^1 = H, R^2 = CH_3$; $R^1 = H, R^2 = CH_3$

Нами показано, що атом Хлору в 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенах є досить реакційно здатним, і взаємодія продуктів хлорарилсульфонілювання дивінілу **5**, **11** та ізопрену **12**, **17**, **18** з вторинними амінами приводить до утворення сульфоніловмісних жирно-ароматичних третинних амінів.

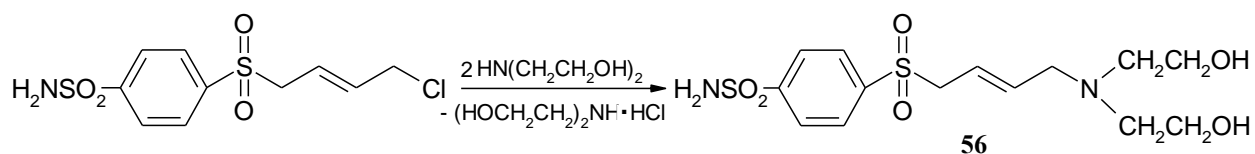
Встановлено, що при нагріванні протягом години на водяній бані 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів **5**, **11**, **17** з еквімолярною кількістю діетиламіну в ацетоновому розчині спочатку утворюються хлоргідрати третинних амінів, які при дії на них водного розчину соди, дають відповідні 1-аренсульфоніл-2-R-4-N,N-діетиламіно-2-бутени **50-52** з виходами 31-37% (див. табл. 3.3):



При взаємодії продуктів хлорарилсульфонілювання бутадієну і ізопрену **11**, **12**, **18** з морфоліном в аналогічних умовах утворюються добре розчинні у воді відповідні 1-аренсульфоніл-2-R-4-N-морфоліл-2-бутени **53-55** з виходами 32-53% (див. табл. 3.3):



Нагрівання 1-(*n*-сульфамоїлфенілсульфоніл)-4-хлоро-2-бутену **11** з двократним надлишком діетаноламіну в розчині ацетону приводить до 1-(*n*-сульфамоїлфенілсульфоніл)-4-*N,N*-діетаноламіно-2-бутену **56** з виходом 31% (див. табл. 3.3):



Будова сполук **50-56** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії (див. рис. 3.3, табл. 3.6). В ЯМР ^1H спектрі сполуки **54** чітко наявні сигнали протонів групи CH_3 при 1.85 м.ч., триплет протонів групи $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ при 2.29 м.ч., дублет протонів $\text{CH}_2\text{-N}$ при 2.93-2.94 м.ч., триплет протонів групи $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ у вигляді триплету при 3.66 м.ч., синглет протонів групи SO_2CH_2 при 3.81 м.ч., триплет етиленового протону при 5.25 м.ч. і ароматичні протони при 7.55-7.89 м.ч.

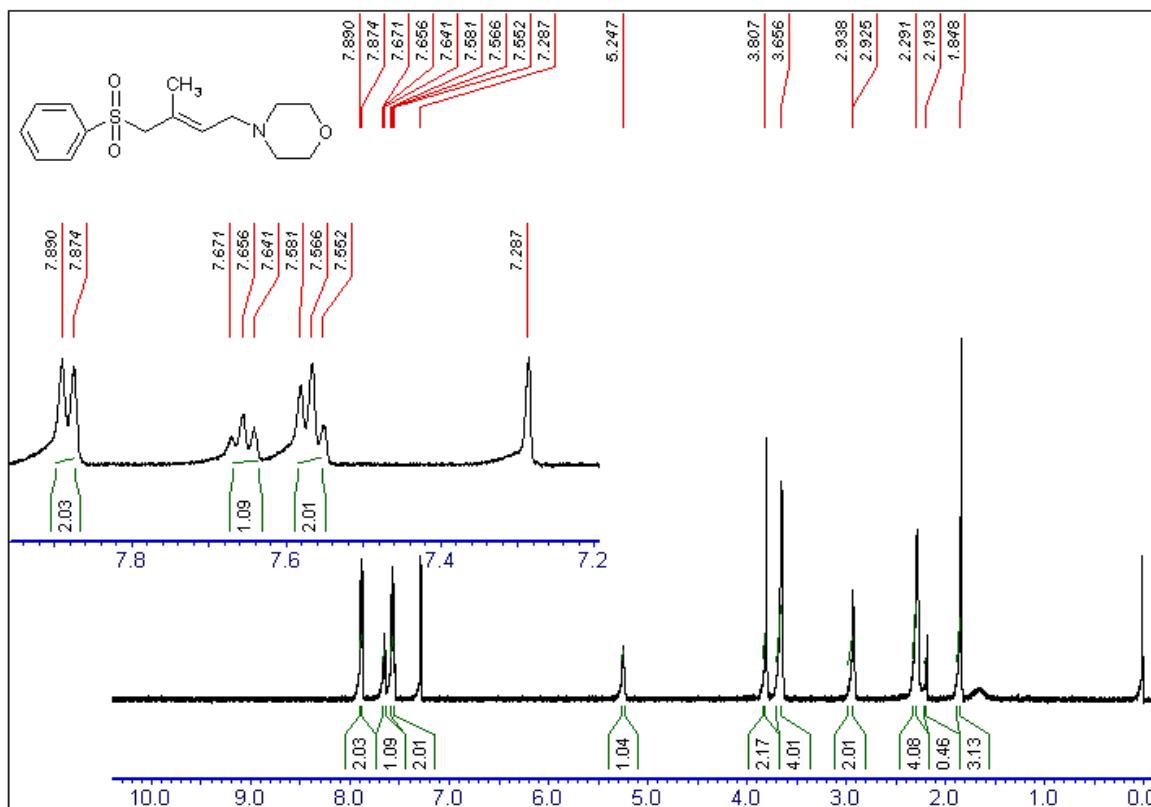


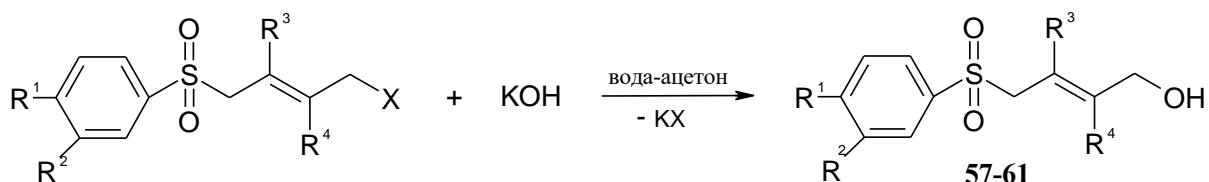
Рис. 3.3. ЯМР ^1H 1-фенілсульфоніл-2-метил-4-*N*-морфоліл-2-бутену **54**

В ЯМР ^1H спектрі сполуки **55** чітко є *сингет трьох протонів групи* CH_3 при 1.71 м.ч., *триплет протонів групи* $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ при 2.07 м.ч., *дублет протонів групи* $\text{CH}_2\text{-N}$ при 2.78-2.79 м.ч., *триплет протонів групи* $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ при 3.34-3.50 м.ч., *синглет протонів групи* SO_2CH_2 при 4.23 м.ч., *триплет етиленового протону* при 5.19 м.ч. і *протони ароматичного ядра* в області 8.12-8.44 м.ч.

Синтезовані нами сульфоніловмісні жирно-ароматичні третинні аміни **50-56** є об'єктами з потенційною фізіологічною активністю і перспективні як хіміотерапевтичні препарати [62] при лікуванні певних видів новоутворень [61].

3.3. Взаємодія 4-заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів з водним розчином калій гідроксиду

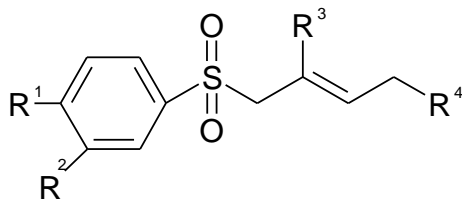
Відомо [124-126], що алільний атом Хлору легко заміщується на гідроксигрупу. Нами встановлено, що 4-функціонально заміщені 1-аренсульфоніл-2-бутени, 1-аренсульфоніл-2-метил-2-бутени і 1-аренсульфоніл-2,3-диметил-2-бутени отримані аніонарилсульфонілюванням дивінілу, ізопрену та діізопропенілу відповідно, які містять в алільному положенні атоми Хлору, Брому та тіоціанатну групу, також вступають в реакції гідролізу з утворенням відповідних первинних спиртів. Так, при дії на ацетоновий розчин аренсульфонілаккенів **7**, **27**, **11**, **22**, **31** 10%-ним водним розчином калій гідроксиду утворюються відповідні 1-аренсульфоніл-2- R^3 - R^4 -2-бутен-4-оли **57-61** з виходами 37-62% (див. табл. 3.4):



$\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ (**57**); $\text{X} = \text{SCN}$, $\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ (**58**);
 $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ (**59**); $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ (**60**);
 $\text{X} = \text{SCN}$, $\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ (**61**)

Таблиця 3.3

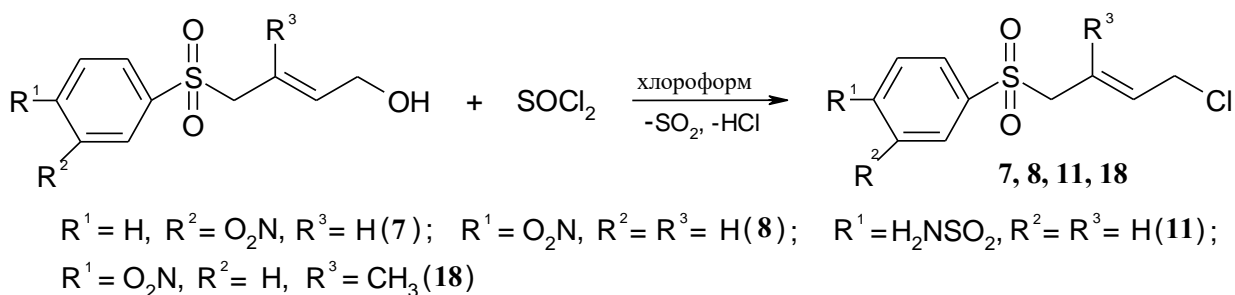
Константи, виходи та дані елементного аналізу 1-аренсульфоніл-4-(N,N-діетиламіно-, N-морфоліл-, N,N-діетаноламіно-)2-бутенів **50-56**



№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Вихід, %	Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
50	Br	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	34	198-199	EtOH – H ₂ O, 2:1	N 3.97	C ₁₄ H ₂₀ BrNO ₂ S	N 4.04
51	H ₂ NSO ₂	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	31	219-220	EtOH – H ₂ O, 1:2	N 7.94	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₄ S ₂	N 8.08
52	H	NO ₂	CH ₃	N(CH ₂ CH ₃) ₂	37	163-164	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:2	N 8.56	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	N 8.58
53	H ₂ NSO ₂	H	H	N(CH ₂) ₄ O	32	168-169	H ₂ O	N 7.63	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₅ S ₂	N 7.77
54	H	H	CH ₃	N(CH ₂) ₄ O	53	98-99	H ₂ O	N 5.00	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃ S	N 4.74
55	NO ₂	H	CH ₃	N(CH ₂) ₄ O	41	137-138	EtOH – H ₂ O, 1:1	N 8.44	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₅ S	N 8.23
56	H ₂ NSO ₂	H	H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	31	191-192	H ₂ O	N 7.35	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₆ S ₂	N 7.40

Нуклеофільне заміщення функціональної групи на гідроксильну групу в сульфонах **7**, **27**, **11**, **22**, **31** протікає в досить м'яких умовах. Так, при додаванні водного розчину калій гідроксиду реакція закінчується при кімнатній температурі вже через декілька хвилин, що, на нашу думку, свідчить про протікання реакції нуклеофільного заміщення за S_N1 механізмом, який характерний для алільних галогенопохідних [126].

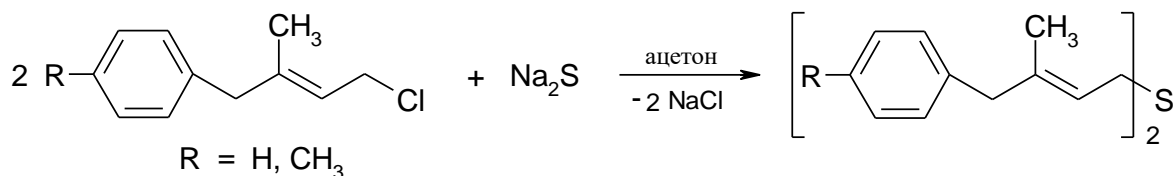
Отримані 1-аренсульфоніл-2-R-2-бутен-4-оли **57-60** вступають в реакцію обміну гідроксильних груп на атоми Хлору при дії на них тіонілхлориду у розчині хлороформу з утворенням 1-аренсульфоніл-2-R-4-хлоро-2-бутенів з виходами до 90%:



При змішуванні продуктів хлорарилсульфонілювання **7**, **8**, **11**, **18** отриманих за методом 1 (див. Розділ 2) з 1-аренсульфоніл-2-R-4-хлоро-2-бутенами, які були одержані шляхом заміщення гідроксигрупи у **57-60** на атоми Хлору не спостерігалось депресії температури плавлення, що вказує на їх ідентичність.

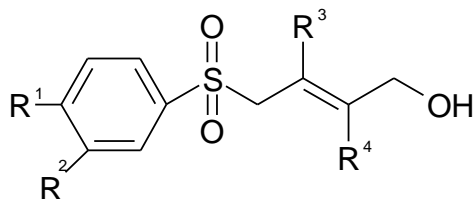
3.4. Взаємодія 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з натрій сульфідом

Відомо [19, 37], що 1-арен-2-метил-4-хлоро-2-бутени реагують з натрій сульфідом з утворенням жирно-ароматичних органічних сульфідів:



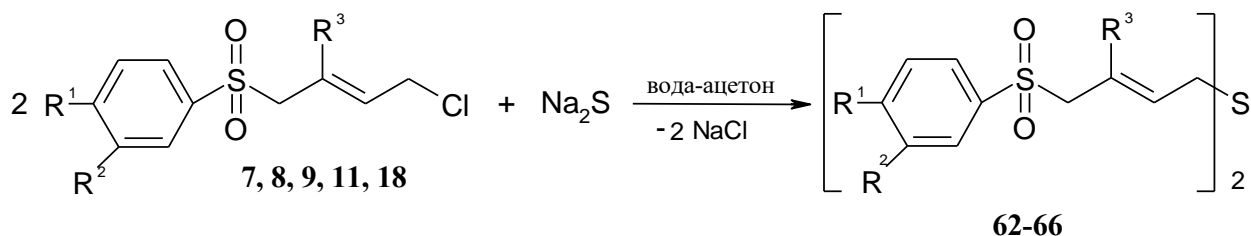
Таблиця 3.4

Константи, виходи та дані елементного аналізу 1-аренсульфоніл-2-R-3-R-2-бутен-4-олів **57-61**



№ сполуки	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Вихід, %	Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
57	H	O ₂ N	H	H	59	71-72	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:2	N 5.18	C ₁₀ H ₁₁ NO ₅ S	N 5.44
58	O ₂ N	H	H	H	61	109-110	EtOH – H ₂ O, 1:1	N 5.24	C ₁₀ H ₁₁ NO ₅ S	N 5.44
59	H ₂ NSO ₂	H	H	H	37	165-166	EtOH – H ₂ O, 1:2	N 4.87	C ₁₀ H ₁₃ NO ₅ S ₂	N 4.80
60	O ₂ N	H	CH ₃	H	43	89-90	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:2	N 5.22	C ₁₁ H ₁₃ NO ₅ S	N 5.16
61	O ₂ N	H	CH ₃	CH ₃	62	85-86	EtOH – H ₂ O, 1:1	N 5.03	C ₁₂ H ₁₅ NO ₅ S	N 4.91

Нами встановлено, що продукти хлорарилсульфонілювання 1,3-бутадієну і 2-метил-1,3-бутадієну – 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутени і 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени – також легко вступають в реакцію з натрій сульфідом і дають відповідні сульфоновмісні жирно-ароматичні сульфіді. Так, при дії на ацетоновий розчин продуктів хлорарилсульфонілювання **7, 8, 9, 11, 18** водним розчином натрій сульфідіу гладко проходить нуклеофільне заміщення атомів Хлору двох молекул цих сульфонів на сульфідну групу і утворюються відповідні *біс*-(1-аренсульфоніл-2-бутен-4-іл)сульфіді **62-65** з виходами 40-70% і *біс*-(1-аренсульфоніл-2-метил-2-бутен-4-іл)сульфід **66** з виходом 54% (див. табл. 3.5):



$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}(\mathbf{62}); \quad \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{63}); \quad \text{R}^1 = \text{HOOC}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{64});$
 $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{65}); \quad \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3(\mathbf{66})$

Будова жирно-ароматичних сульфідів **62-66** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії (див. рис. 3.4, табл. 3.6). В ЯМР ^1H спектрі сполуки **62** чітко фіксується *дублет протонів групи* $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$ при 2.86-2.87 м.ч., *дублет протонів двох груп* $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ при 4.26-4.27 м.ч., *мультиплети етиленових протонів* при 5.36 і 5.51 м.ч. і *протонів двох ароматичних ядер* в області 7.93-8.57 м.ч.

ЯМР ^1H спектр сполуки **63** характеризується *дублетом протонів групи* $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$ при 2.87-2.88 м.ч., *дублетом протонів двох груп* $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ при 4.25-4.26 м.ч., *мультиплетами етиленових протонів* при 5.34 і 5.53 м.ч. і *протонів двох ароматичних ядер* в області 8.11-8.45 м.ч.

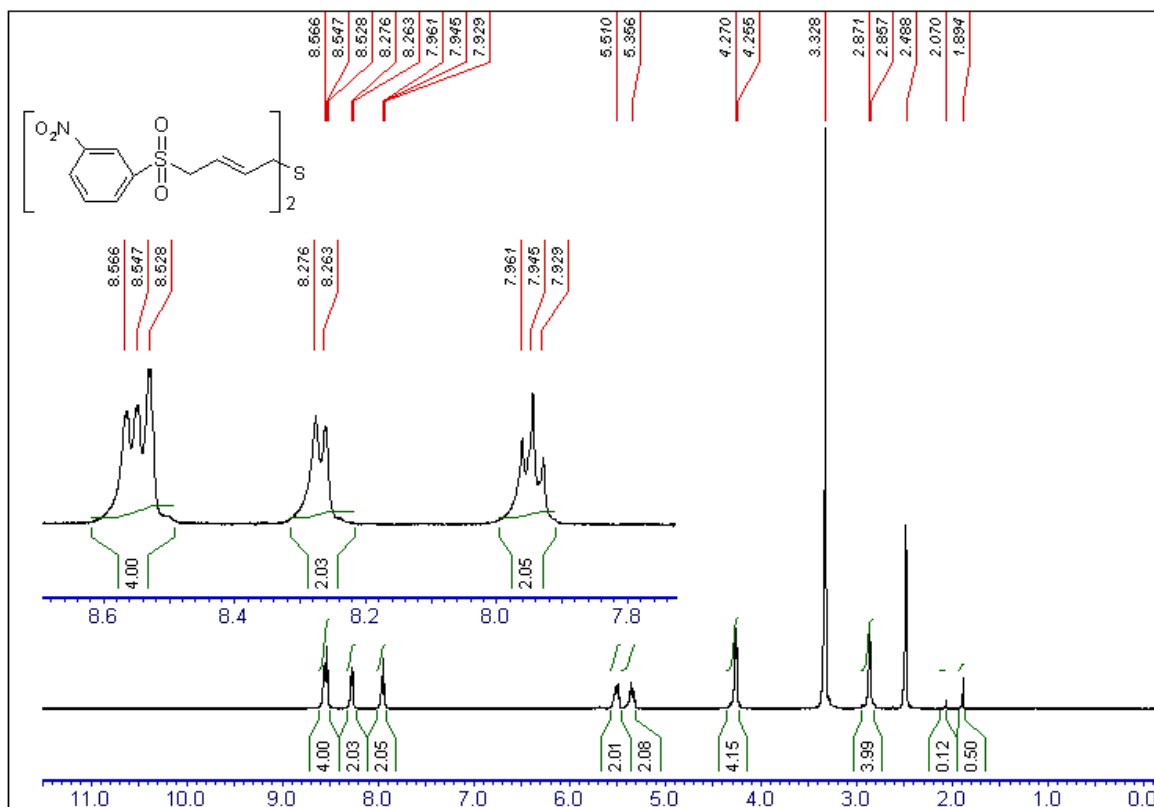
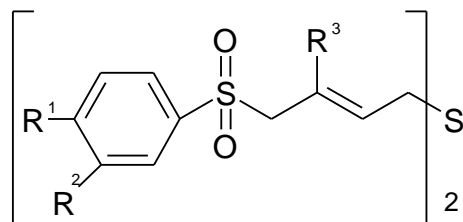


Рис. 3.4 ЯМР ^1H *bis*-[1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-2-бутен-4-іл]сульфід **62**

Таким чином, взаємодією 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів і 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенів з натрій сульфідом у водно-ацетонному розчині нами були синтезовані з досить високими виходами сульфоновмісні жирно-ароматичні органічні сульфіді, які можуть бути використані як синтони в тонкому органічному синтезі, а також як потенційно біологічно активні речовини.

Таблиця 3.5

Константи, виходи та дані елементного аналізу *бис*-(1-аренсульфоніл-2- R^2 -бутен-4-іл)сульфідів **62-66**



№ сполуки	R^1	R^2	R^3	Вихід, %	Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Виразувано, %
62	H	O ₂ N	H	66	158-159	CH ₃ COOH	N 5.39	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₈ S ₃	N 5.46
63	O ₂ N	H	H	65	191-192	CH ₃ COOH	N 5.33	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₈ S ₃	N 5.46
64	HOOC	H	H	70	217-218	CH ₃ COOH – H ₂ O, 1:2	S 18.95	C ₂₂ H ₂₂ O ₈ S ₃	S 18.84
65	H ₂ NSO ₂	H	H	40	245-246	CH ₃ COOH	N 4.75	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₈ S ₅	N 4.82
66	O ₂ N	H	CH ₃	54	175-176	CH ₃ COOH	N 5.30	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ S ₃	N 5.18

Таблиця 3.6

Дані спектрів ЯМР ^1H 1-аренсульфоніл-4-N,N-діалкіл-2-бутенів **54**, **55**
та *bis*-(1-аренсульфоніл-2-R-2-бутен-4-іл)сульфідів **62**, **63**

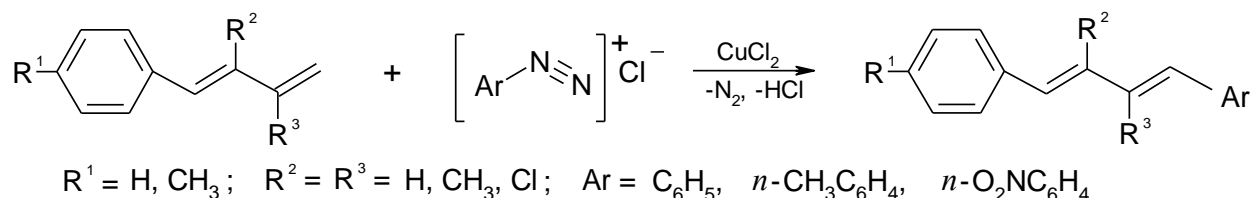
№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
54	1.85 с (3H, CH ₃), 2.29 т (4H, CH ₂), 2.93-2.94 д (2H, J 6.5 Гц, CH ₂), 3.66 т (4H, CH ₂), 3.81 с (2H, CH ₂), 5.25 т (1H, CH), 7.55-7.57-7.58 т (2H, J ₁ 7.0, J ₂ 7.5 Гц, C ₆ H ₅), 7.64-7.66-7.67 т (1H, C ₆ H ₅), 7.87-7.89 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₅)
55	1.71 с (3H, CH ₃), 2.07 с (4H, CH ₂), 2.78-2.79 д (2H, J 7.0 Гц, CH ₂), 3.34-3.50 м (4H, CH ₂), 4.23 с (2H, CH ₂), 5.19 т (1H, CH), 8.12-8.14 д (2H, J 9.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.42-8.44 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
62	2.86-2.87 д (4H, CH ₂), 4.26-4.27 д (4H, CH ₂), 5.36 м (2H, CH), 5.51 м (2H, CH), 7.93-7.95-7.96 т (2H, J ₁ 8.0, J ₂ 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.26-8.28 д (2H, J 6.5 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.53-8.55-8.57 т (4H, J ₁ 9.5, J ₂ 9.5 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
63	2.87-2.88 д (4H, CH ₂), 4.25-4.26 д (4H, CH ₂), 5.34 м (2H, CH), 5.53 м (2H, CH), 8.11-8.12 д (4H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.43-8.45 д (4H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)

РОЗДІЛ 4

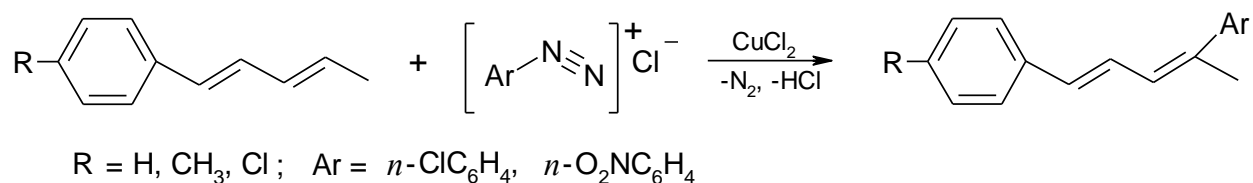
ХЛОРАРИЛЮВАННЯ 1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-1,3-БУТАДІЄНІВ

Реакції хлоридів арендіазонію з α -арензаміщеними дієновими вуглеводнями [12, 127-130] характеризуються високою реакційною здатністю і можуть служити зручною моделлю для вивчення залежності процесів приєднання від структури субстрату і природи реагенту [131].

На початку 60-х років минулого століття було з'ясовано [127], що в умовах реакції Меєрвейна α -аренбутадієни з різними замісниками, як в ароматичному ядрі, так і в дієновому ланцюгу, вступають в реакції з хлоридами арендіазонію в присутності купрум(II) хлориду. В процесі такої взаємодії відбувається заміщення Гідрогену біля найбільш віддаленого від ароматичного ядра атома Карбону дієнового угруповання на ароматичний радикал діазосполуки, тобто має місце арилювання α -аренбутадієнів, яке з досить високими виходами приводить до 1,4-діарен-1,3-бутадієнів:

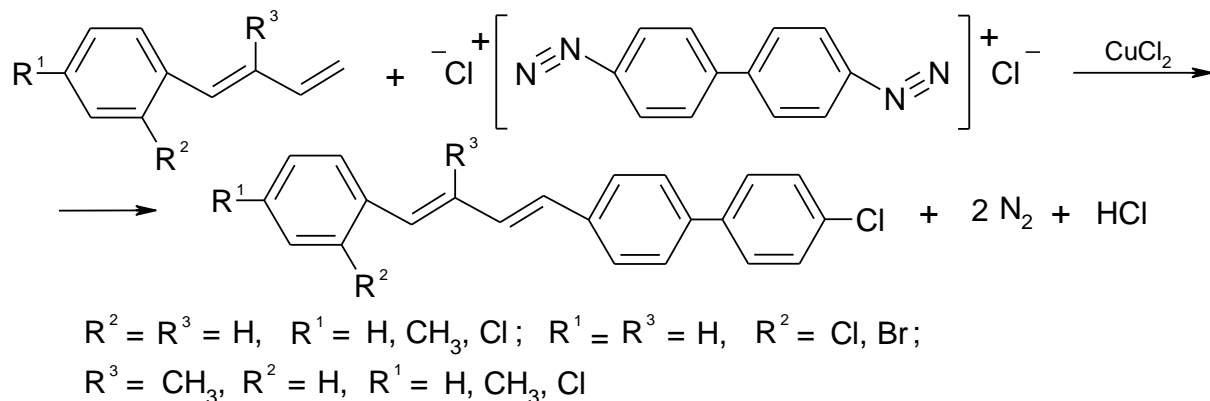


1-Арен-1,3-пентадієни в аналогічних умовах також досить активно вступають в реакції з хлоридами арендіазонію, які містять електроноакцепторні замісники в *para*-положенні ароматичного ядра і теж утворюють продукти арилювання [129]:



Авторами роботи [130] встановлено, що при взаємодії 1-арен-1,3-бутадієнів з хлоридами 4,4'-біфеніл-*bis*-діазонію, на відміну від дивінілу і

його гомологів [53], які утворюють продукти хлорарилювання по обох діазогрупах, одна діазогрупа *біс*-діазосолі бере участь в арилюванні, а інша – реагує по Зандмейєру:



Вважається [127], що в процесі такого арилювання спочатку відбувається приєднання ароматичного радикала і атома Хлору діазосполуки до більш віддаленого від ароматичного ядра подвійного зв'язку α -арензаміщених дієнових вуглеводнів, причому ароматичний радикал приєднується до найбільш електронозбагаченого ω -карбонового атома. В подальшому внаслідок підвищення рухливості атомів Гідрогену в α -положенні проходить елімінування гідрогенхлориду з утворенням продукту арилювання.

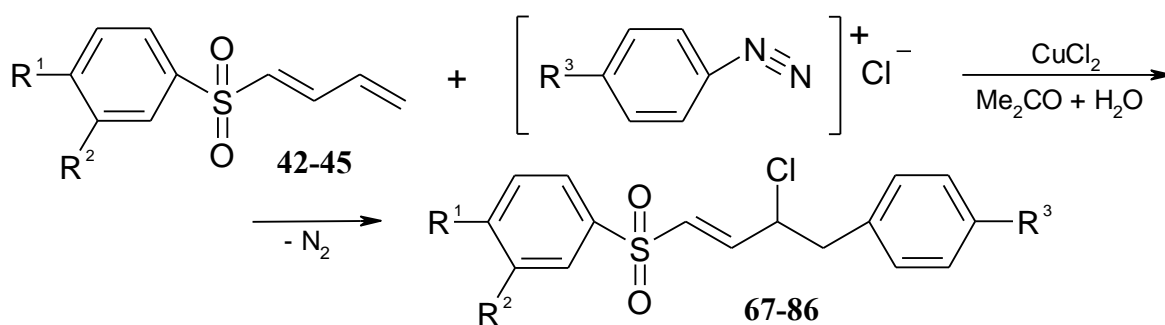
4.1. Взаємодія 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з хлоридами арендіазонію

Продовжуючи дослідження реакцій ненасичених сполук з солями арендіазонію, ми вивчили взаємодію хлоридів арендіазонію з 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнами, зручний метод одержання яких розроблено на основі дегідрохлорування продуктів хлорарилсульфонілювання бутадієну – 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів (див. Розділ 3.1).

Хімічні властивості аренсульфонілбутадієнів, в тому числі і реакції з солями арендіазонію, в літературі не описані. Проведені нами дослідження показали [94, 97], що 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни **42**, **43**, які містять

нітрогрупи в *пара*- та *мета*-положеннях ароматичного ядра, вступають у взаємодію з хлоридами арендіазонію у водно-ацетоновому середовищі при 30-34° С в присутності каталітичних добавок купрум(II) хлориду. В процесі реакції до найвіддаленішого від аренсульфонільної групи подвійного зв'язку аренсульфонілбутадієну в положення 4 приєднуються ароматичні радикали, а в положення 3 – атоми Хлору. В результаті утворюються 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **67-71** з виходами 23-29% (див. табл. 4.1, Метод 1) та 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **72-76** з виходами 15-42% (див. табл. 4.2, Метод 1).

В аналогічних умовах [96] в реакцію з хлоридами арендіазонію вступають дієни **44**, **45**, які містять в *пара*-положенні ароматичного ядра карбоксильну і сульфоаміонну групи, з утворенням продуктів приєднання до найбільш віддаленого від аренсульфонільної групи подвійного зв'язку. Дієн **44** при цьому утворює 1-(*n*-карбоксифенілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **77-81** з виходами 28-52% (див. табл. 4.3, Метод 1), а дієн **45** – 1-(*n*-сульфоаміонфенілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **82-86** з виходами 24-47% (див. табл. 4.4, Метод 1):



$R^1 = \text{O}_2\text{N}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**67**), CH_3 (**68**), Cl (**69**), Br (**70**), O_2N (**71**);

$R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{O}_2\text{N}$, $R^3 = \text{H}$ (**72**), CH_3 (**73**), Cl (**74**), Br (**75**), O_2N (**76**);

$R^1 = \text{HOOC}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**77**), CH_3 (**78**), Cl (**79**), Br (**80**), O_2N (**81**);

$R^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**82**), CH_3 (**83**), Cl (**84**), Br (**85**), O_2N (**86**)

Результати наших досліджень показали [96], що виходи продуктів **67-86** коливаються в межах 15-52%, і в незначній мірі відрізняються від продуктів хлорарилування кожного із дієнів **42-45**. Це наводить на думку,

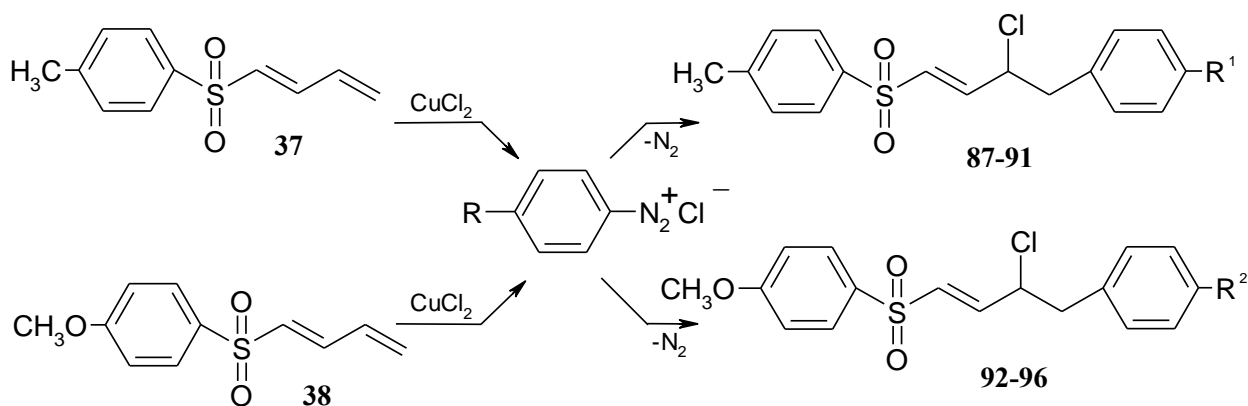
що природа замісника другого роду і його *para*- або *meta*-положення в ароматичному ядрі 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів практично не впливає на реакційну здатність системи подвійних зв'язків таких дієнів. Переважаючий вплив на дієнову систему в даному випадку проявляє тільки сульфонільна група, яка стягує електронну густину на себе як з ароматичного ядра, так і з дієнового угруповання і тим самим зменшує його хімічну активність в реакціях приєднання. Підтвердженням даного факту є те, що 1-арен-1,3-бутадієни [127] в реакціях з хлоридами арендіазонію, на відміну від 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, утворюють продукти арилювання із значно вищими виходами.

1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієн **41**, у якого нітрогрупа розміщена в *ortho*-положенні ароматичного ядра, в реакцію хлорарилування не вступає [94]. Із продуктів реакції нами були виділені смолоподібні продукти, значна кількість аренхлоридів, а також вихідний 1-(*o*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієн. Це, найвірогідніше, обумовлено сильним зменшенням електронної густини дієнкової системи *o*-нітрофенілсульфонільним радикалом.

Близьке розміщення O_2N -групи до SO_2 -групи значно підсилює негативний електронний вплив *o*- $O_2NC_6H_4SO_2$ -радикала, в порівнянні з іншими $ArSO_2$ -радикалами, на дієнову систему подвійних зв'язків, що приводить до сильного зменшення хімічної активності цієї системи зв'язків до реакцій приєднання. 1-(*o*-Нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієн в діазореакціях стає подібним до 1-(*n*-нітрофеніл)-1,3-бутадієну [127], який в умовах реакції Меєрвейна продуктів арилювання також не утворює. Крім того, O_2N -група в *ortho*-положенні ароматичного ядра, на нашу думку, буде ускладнювати утворення між дієном, каталізатором і діазосполукою потрібного комплексу [114], який є необхідною умовою проходження діазореакцій.

При взаємодії з хлоридами арендіазонію 1-(*n*-толілсульфоніл)-1,3-бутадієну та 1-(*n*-метоксифенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, які містять в *para*-положенні ароматичного ядра електронодонорні замісники, теж утворюються продукти хлорарилування по найбільш віддаленому від аренсульфонільної

групи подвійному зв'язку. Так, дієн **37** при цьому утворює 1-(*n*-толілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **87-91** з виходами 18-38% (див. табл. 4.5, Метод 1), а дієн **38** – 1-(*n*-метоксифенілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **92-96** з виходами 11-31% (див. табл. 4.6, Метод 1) [92]:



$R^1 = \text{H (87), CH}_3\text{(88), Cl (89), Br (90), O}_2\text{N (91)}$;

$R^2 = \text{H (92), CH}_3\text{(93), Cl (94), Br (95), O}_2\text{N (96)}$

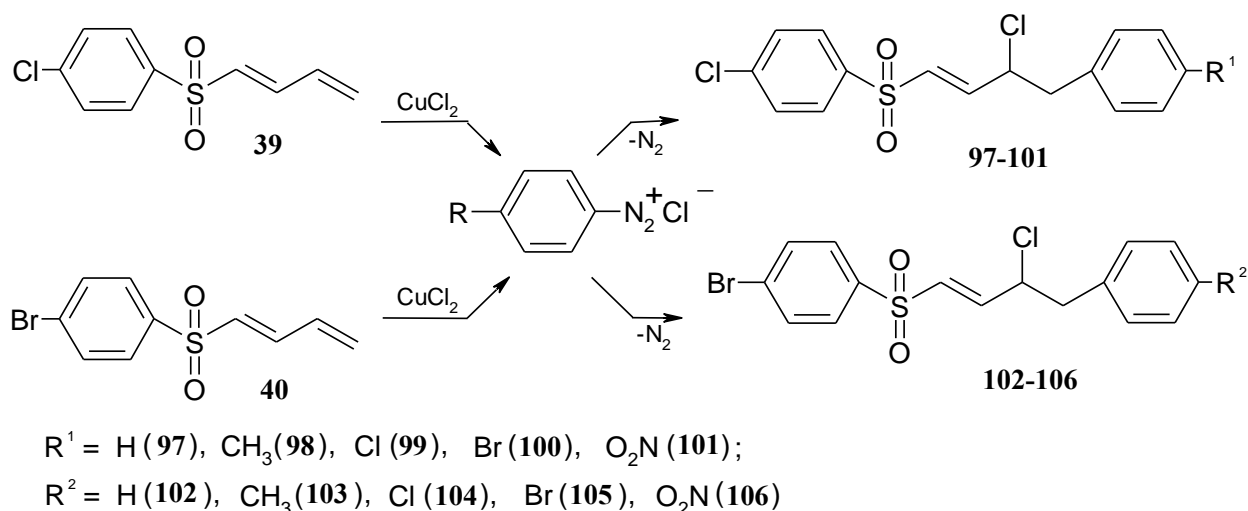
Аренсульфонілбутадієни **37**, **38**, як встановлено нами (див. Розділ 3.1), виявились надзвичайно високореакційноздатними сполуками. В процесі синтезу вони осмолюються при відгонці розчинника, навіть при пониженому тиску. Тому їх отримували в розчині ацетону і без виділення із розчинника та попередньої очистки вводили в реакцію з солями діазонію.

Зменшення виходів продуктів хлорарилювання **87-96** очевидно пов'язане не із зменшенням хімічної активності системи подвійних зв'язків, а з високою хімічною активністю дієнів **37**, **38**, які під час реакції піддаються перетворенням із значним утворенням смолистих речовин.

Надзвичайно реакційноздатним виявився 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадієн **36**. При дегідрохлоруванні продукту хлорарилсульфонілювання **1** триетиламіном в розчині бензену або ацетону дієн **36** вже через декілька хвилин повністю осмолювався і тому не вдалося виділити індивідуальних продуктів його реакції з хлоридами арендіазонію [92].

При взаємодії хлоридів арендіазонію з аренсульфонілбутадієнами **39**, **40**, що містили атоми Хлору та Броду в ароматичному ядрі в умовах реакції

Меєрвейна утворюються відповідні 1-(*n*-хлорофенілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **97-101** з виходами 10-39% (див. табл. 4.7, Метод 1) та 1-(*n*-бромофенілсульфоніл)-4-арен-3-хлоро-1-бутени **102-106** з виходами 10-38% (див. табл. 4.8, Метод 1) [93]:



Атоми галогенів у сполуках **39**, **40**, хоч і дещо зменшують електронну густину бутадієнової системи, але самі дієни більш стійкі в порівнянні із сполуками **37**, **38**, що і впливає на незначне підвищення виходів продуктів хлорарилування.

Необхідною умовою перебігу реакції хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів є наявність каталізатора – купрум(II) хлориду, який вводили в кількості 0,25 моль на 1 моль солі діазонію.

Реакція хлорарилування проходить екзотермічно, її оптимальна температура лежить в межах 30-35° С, і контролювалась зовнішнім охолодженням та швидкістю додавання солі діазонію. При проведенні реакції при вищих температурах зменшуються виходи основних продуктів та збільшуються виходи аренхлоридів і смолистих речовин. У всіх випадках хлорарилування аренсульфонілбутадієнів реакція має певний латентний період, іноді до трьох годин.

На виходи продуктів хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **42-45** впливає природа замісника в ароматичному ядрі солі діазонію. Так, у випадку *n*-хлорофеніл-, *n*-бромофеніл-, і особливо феніл- і *n*-толідіазоній-

хлоридів спостерігаються значно вищі виходи продуктів хлорарилювання в порівнянні з аналогічними у випадку реакції з хлоридом *n*-нітрофенілдіазонію [94, 96]. Подібний вплив природи замісника в ароматичному ядрі діазосоли на вихід продуктів спостерігається і у випадку арилювання 1-арен-1,3-бутадиєнів [127].

На виходи продуктів хлорарилювання 1-аренсульфоніл-1,3-бутадиєнів практично не впливають дезактивуючі замісники (NO₂, COOH, SO₂NH₂), які знаходяться в *пара*-положенні ароматичного ядра аренсульфонільної групи.

Виходи речовин **67-106** залежать також від рН реакційної суміші [97]. При проведенні реакції з діазотованими аніліном, *n*-толуїдином, *n*-хлор- та *n*-броманіліном кращі виходи отримували при рН 4-5, а у випадку *n*-нітроаніліну – в кислому середовищі (рН 1).

Будова продуктів хлорарилювання аренсульфонілбутадиєнів **67-106** підтверджена даними їх ЯМР ¹H спектрів (див. рис. 4.1, табл. 4.9).

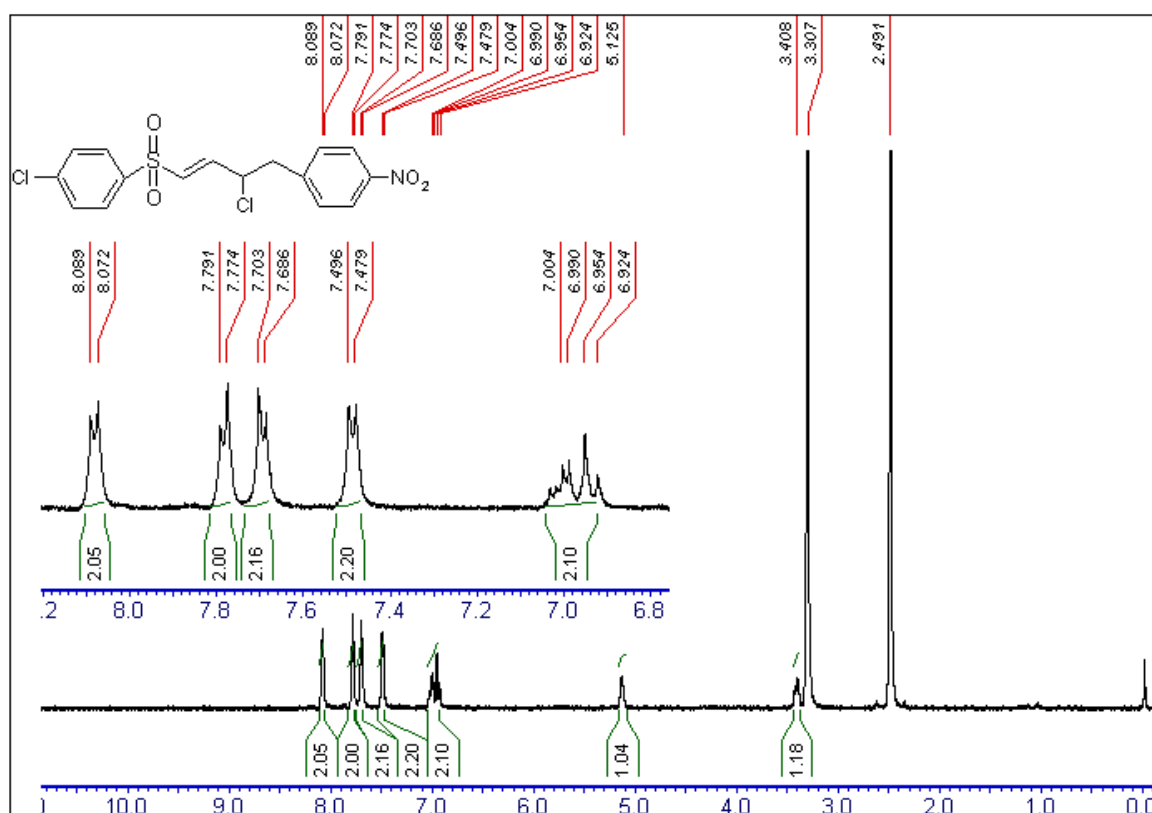


Рис. 4.1. ЯМР ¹H 1-(*n*-хлорофенілсульфоніл)-4-(*n*-нітрофеніл)-3-хлоро-1-бутену **101**

В ЯМР ^1H спектрах сполук **67-106** фіксуються *етиленові протони* та *протон групи* $>\text{CHCl}$. Константи спін-спінової взаємодії (J) *протонів біля карбонів подвійного зв'язку* 12.9-15 Гц свідчать про те, що в даних сполуках вони знаходяться в *транс*-положенні.

Слід відзначити, що на відміну від аренбутадієнів [127, 130], які з солями арендіазонію дають продукти арилювання, у випадку взаємодії аренсульфонілбутадієнів в усіх випадках спостерігалось утворення лише продуктів хлорарилування. При цьому ароматичні радикали приєднуються до четвертого, а атоми Хлору до третього атома Карбону дієнної системи 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Отримані нами результати [92-94] дозволяють зробити висновок, що аренсульфонілбутадієни вступають в діазореакції не як спряжені дієни, а як мононенасичені сполуки. Це, напевне, зумовлено тим, що під сильним акцепторним впливом аренсульфонільної групи різко зменшується електронна густина дієнної системи, причому електронна густина подвійного зв'язку розміщеного поряд з аренсульфонільною групою зменшується в більшій мірі. Внаслідок цього π,π -спряження в молекулах аренсульфонілбутадієнів дещо порушується і в реакцію вступає найвіддаленіший від цієї групи подвійний зв'язок із більшою електронною густиною.

1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієни в реакціях з хлоридами арендіазонію, на нашу думку, подібні 1,1,2-трихлоро-1,3-бутадієну [29], який хлорарилується з участю лише одного, а саме найвіддаленішого від дихлорметиленової групи подвійного зв'язку, і до вінілацетилену, який із солями діазонію реагує тільки з участю етиленового зв'язку [132-134].

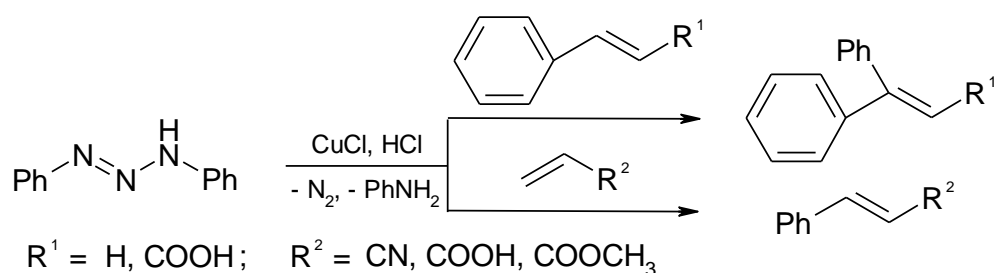
Як уже зазначалось вище (див. Розділ 3.1), квантовохімічні дані, одержані нами розрахунками за методом СУП Харті-Фока в напівемпіричному наближенні РМ3 [121] (див. додаток А), підтверджують послаблення спряження у 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнах, а також вказують на те, що аренсульфонільні радикали і карбонові атоми дієнної системи розміщуються в просторі у різних площинах. Зміщення електронної густини до

аренсульфонільної групи, як видно із квантовохімічних розрахунків, приводить до перерозподілу електронної густини на атомах C¹⁵ – C¹⁸ карбонового ланцюга, тобто на крайніх атомах Карбону, виникають більші часткові негативні заряди. На атомах C¹⁶ у всіх досліджуваних нами аренсульфонілбутадієнах зосереджений частковий позитивний заряд. Найбільший позитивний заряд виникає під впливом двох атомів Оксигену на атомі Сульфуру, який і стягує електронну густину на себе, як з ароматичного ядра, так і з карбонового ланцюга дієнової системи. Як наслідок цього, 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни в реакціях з солями арендіазонію менш активні в порівнянні з 1-арен-1,3-бутадієнами [130], які з хлоридами арендіазонію з досить високими виходами утворюють продукти арилювання, але значно більш активні ніж 1-(*n*-нітрофеніл)-1,3-бутадієн, який з солями арендіазонію не реагує [85].

4.2. Взаємодія 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами

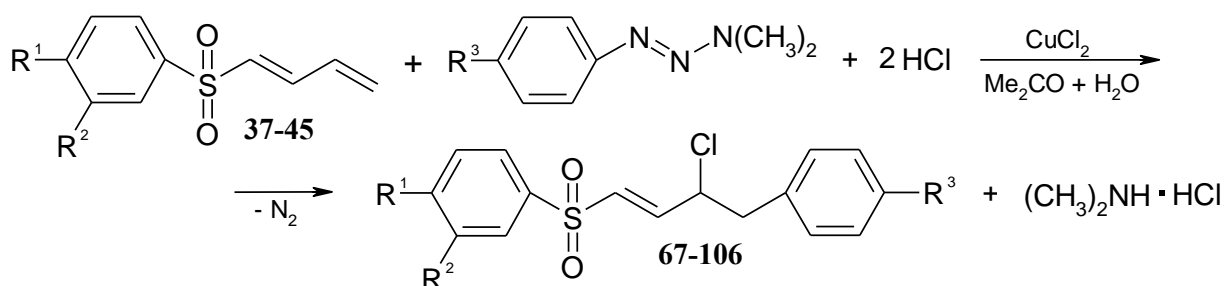
З літератури відомо [108-110] (див. Розділ 2.2), що ароматичні та жирно-ароматичні триазени, завдяки наявності у їх молекулах триазенного угруповання, можуть бути джерелом ароматичних радикалів.

Використання жирно-ароматичних триазенів в якості арилюючих або хлорарилуючих реагентів в умовах реакції Меєрвейна в літературі майже не досліджено. Відома лише одна праця [135], в якій ароматичні триазени використовували для арилювання ненасичених сполук. В роботі показано, що в результаті термічного розкладання діазоамінобензену в присутності олефінів, купрум(I) хлориду та хлоридної кислоти утворюються з виходами до 56% відповідні продукти арилювання:



Поряд із основними продуктами в реакції утворюється до 53% хлоробензену.

З метою пошуку ефективних хлорарилуючих реагентів для 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів нами було досліджено 1-арен-3,3-диметил-1-триазени в умовах генерування солей діазонію *in situ*. Встановлено, що 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни **37-45** взаємодіють з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням таких самих продуктів хлорарилування, що і у випадку взаємодії **37-45** з хлоридами арендіазонію. Реакції проходять при температурі 28-32° С в складній каталітичній системі, яка складається із ацетону, води, хлоридної кислоти або суміші хлоридної і сульфатної кислот. В процесі реакції виділяється азот триазенової групи, а до найбільш віддаленого від аренсульфонільної групи подвійного зв'язку аренсульфонілбутадієнів приєднуються ароматичні радикали та атоми Хлору. В результаті реакції отримані 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутени **67-106** [92-95, 96]:



$\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**67**), CH_3 (**68**), Cl (**69**), Br (**70**), O_2N (**71**);

$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**72**), CH_3 (**73**), Cl (**74**), Br (**75**), O_2N (**76**);

$\text{R}^1 = \text{HOOC}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**77**), CH_3 (**78**), Cl (**79**), Br (**80**), O_2N (**81**);

$\text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**82**), CH_3 (**83**), Cl (**84**), Br (**85**), O_2N (**86**);

$\text{R}^1 = \text{H}_3\text{C}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**87**), CH_3 (**88**), Cl (**89**), Br (**90**), O_2N (**91**);

$\text{R}^1 = \text{H}_3\text{CO}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**92**), CH_3 (**93**), Cl (**94**), Br (**95**), O_2N (**96**);

$\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**97**), CH_3 (**98**), Cl (**99**), Br (**100**), O_2N (**101**);

$\text{R}^1 = \text{Br}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (**102**), CH_3 (**103**), Cl (**104**), Br (**105**), O_2N (**106**)

В ролі каталізатора в реакційну суміш вводили купрум(II) хлорид у кількості 0.1 моль на 1 моль триазену, який в ході реакції відновлюється ацетоном до купрум(I) хлориду.

При взаємодії аренсульфонілбутадієнів **42-45**, які містять в *пара*- та *мета*-положеннях ароматичного ядра електроноакцепторні замісники, з жирно-ароматичними триазенами утворюються продукти хлорарилювання **67-86** з виходами 17-64% (див. табл. 4.1-4.4, Метод 2), у випадку дієнів **37, 38** з електронодонорними замісниками – продукти приєднання **87-96** з виходами 15-38% (див. табл. 4.5, 4.6, Метод 2), а у випадку дієнів **39, 40** – продукти приєднання **97-106** з виходами від 31% до 48% (див. табл. 4.7, 4.8, Метод 2).

Таким чином [92-95, 96], використання 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів, які є альтернативними солям арендіазонію реагентами, приводить до досить значного підвищення виходів продуктів хлорарилювання **67-106**. Так, вихід сполук **67-86** збільшується від 1% до 25%, вихід **87-96** – від 3% до 9%, а **97-106** – від 5% до 32%. Тільки у випадку бутенів **73, 106** нами помічено незначне зниження виходів продуктів реакції.

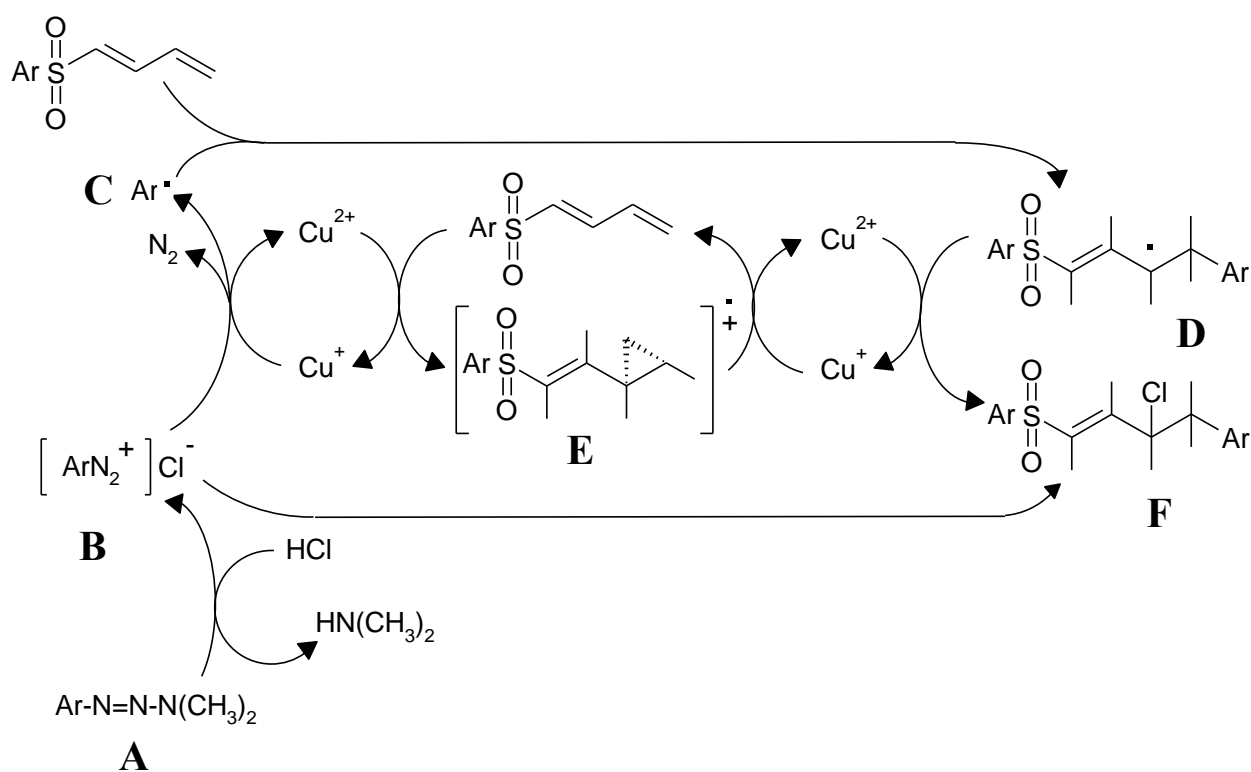
Встановлено [94], що підвищення основності триазену супроводжується збільшенням реакційної здатності по відношенню до 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів. В результаті виходи продуктів хлорарилювання значно вищі при використанні 1-феніл-, 1-(*n*-толіл)-3,3-диметил-1-триазенів, а також 1-(*n*-хлорофеніл)- і 1-(*n*-бромофеніл)-3,3-диметил-1-триазенів [92], в порівнянні з 1-(*n*-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазеном [93], основність якого значно понижена.

Кількість кислоти, яку необхідно поступово вводити в реакційну суміш, теж залежить від основності триазену [93]. Так, низькоосновний 1-(*n*-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-триазен розкладається тільки в присутності суміші концентрованих хлоридної та сульфатної кислот [94, 96]. У випадку 1-(*n*-хлорофеніл)- і 1-(*n*-бромофеніл)-3,3-диметил-1-триазенів у реакційну суміш добавляли концентровану хлоридну кислоту [92]. Взаємодія 1-феніл- і 1-(*n*-толіл)-3,3-диметил-1-триазенів [93], основність яких значно вища, легко проходить в присутності 10-15% хлоридної кислоти.

Для збільшення виходів сполук **67-106** хлоридну кислоту вводили в реакційну суміш з такою швидкістю, щоб її кислотність знаходилася в межах

pH 4-5. Збільшення концентрації мінеральної кислоти сприяє швидкому розкладу триазенів, що приводить до зменшення виходів продуктів реакції хлорарилування та підвищення виходів аренхлоридів і смолистих речовин [94]. У випадку продуктів **71**, **76**, **81**, **86**, **91**, **96**, **101**, **106** кращі виходи спостерігали при pH 1-2.

Підвищення виходів продуктів **67-106**, що спостерігалось при використанні 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів, очевидно пов'язано з генеруванням арилюючого реагента безпосередньо в реакційній суміші під час перебігу реакції, яка в рамках запропонованого [114] катіон-радикального механізму взаємодії ненасичених сполук з діазосолями відбувається за такою схемою:



1-Арен-3,3-диметил-1-триазени **A**, при додаванні до реакційного середовища хлоридної кислоти, розкладаються з утворенням хлоридів арендіазонію **B**. Далі за допомогою каталітичної системи $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ відбувається перенесення електрона від аренсульфонілбутадієну до арендіазонієвого катіона солі діазонію, яка розкладається з виділенням азоту і утворенням ароматичних радикалів **C**. Останній не виходячи із

активованого комплексу (сіль діазонію – каталізатор – дієн), реагує з найвіддаленішим від аренсульфонільної групи подвійним зв'язком 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієну, утворюючи аренсульфонільний радикал **D**, який передає електрон через йон Купруму(II) катіон-радикалу **E** з утворенням продукту реакції **F**.

Здійснити взаємодію дієнових сульфонів **37-45** з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами у присутності сульфур(IV) оксиду, купрум хлориду та хлоридної кислоти нам не вдалося. При температурі близько 0° С із реакційної суміші нами були виділені аренхлориди та вихідні дієни. При вищих температурах спостерігалось виділення із реакційної суміші сульфур(IV) оксиду і значне осмолення.

* * *

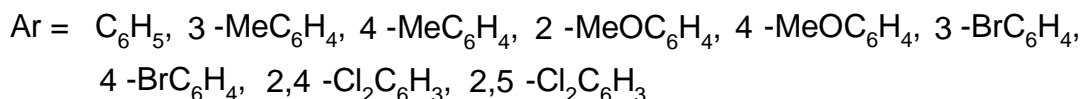
Таким чином, нами вперше встановлено, що 1-арен-3,3-диметил-1-триазени є ефективними хлорарилуючими реагентами для 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів. Завдяки поступовому і повільному генеруванню хлоридів арендіазонію безпосередньо в реакційному середовищі підвищується ефективність процесу, що, в свою чергу, приводить до збільшення виходів основних продуктів реакції, зменшення побічних продуктів і смолистих речовин. Застосування жирно-ароматичних триазенів має ряд переваг порівняно з традиційним варіантом проведення цієї реакції. Стійкі при звичайних температурах диметилтриазени можна зберігати тривалий час і використовувати при потребі не лише в лабораторних умовах, а й в умовах промислового виробництва.

4.3. Тетрахлорокупрати(II) арендіазонію як хлорарилуючі реагенти

Подвійні діазонієві солі, які містять метал в комплексному аніоні, широко використовуються в реакції Несмеянова [124, 136, 137]. В роботі [138] показано, взаємодія ненасичених сполук з солями арендіазонію, яка каталізується купрум(II) хлоридом, протікає через стадію утворення комплексного інтермедіату солі діазонію з каталізатором. В багатьох випадках ці інтермедіати вдалося виділити [139] та ідентифікувати їх методами УФ та ІЧ-спектроскопії як тетрахлорокупрати(II) арендіазонію $[\text{ArN}_2^+]_2\text{CuCl}_4^{2-}$ [140].

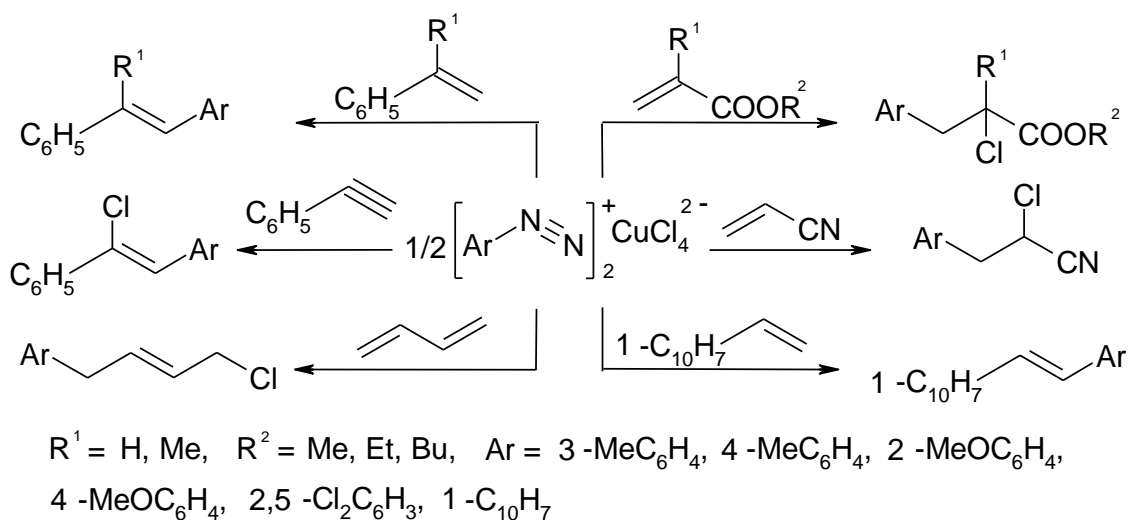
При отриманні тетрахлорокупратів(II) арендіазонію безпосередньою взаємодією хлоридів арендіазонію з купрум(II) хлоридом виникають певні труднощі внаслідок розчинності таких комплексних солей у воді. Авторами робіт [114, 141, 142] було розроблено зручний препаративний метод синтезу тетрахлорокупратів(II) арендіазонію із тетрахлорофератів(II) арендіазонію, які у воді важко розчинні.

Було встановлено [143-145], що тетрахлорокупрати(II) арендіазонію у полярних розчинниках (диметилформамід, диметилсульфоксид, вода-ацетон, вода-ацетонітрил) в м'яких умовах розкладаються з виділенням азоту і утворенням з майже кількісними виходами продуктів реакції Зандмейєра:



Тетрахлорокупрати(II) арендіазонію активно вступають в реакції з ненасиченими сполуками і, залежно від природи субстрату, утворюють продукти арилювання або хлорарилування. Використання цих реагентів дає змогу уникнути смолоутворення та підвищити виходи основних продуктів реакції, в порівнянні з традиційними методиками проведення реакції

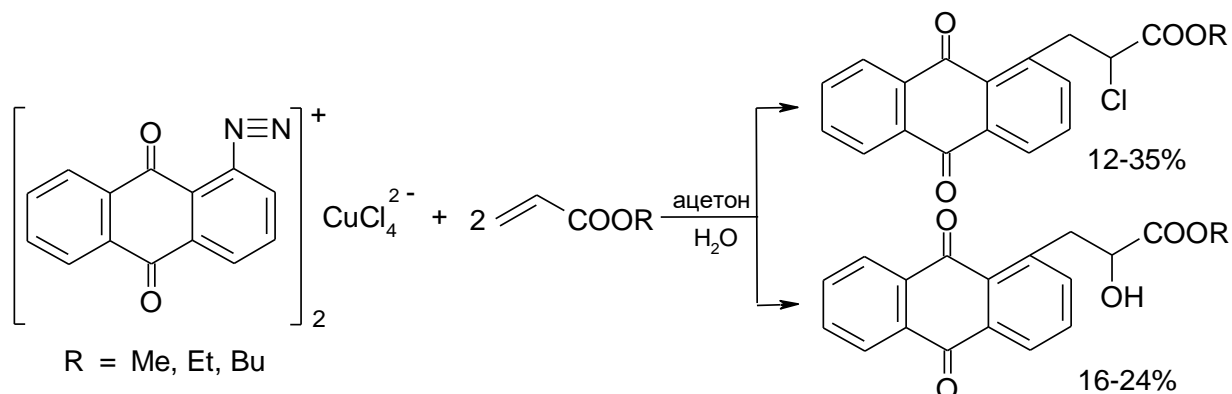
Меєрвейна (використання водних розчинів галогенідів арендіазонію, водно-ацетонового середовища і каталітичних кількостей купрум(II) хлориду). Так, виходи продуктів хлорарилування становлять для акрилонітрилу – 40-72%, метил-, етил- і бутилакрилатів – 41-70%, а метилметакрилату – 59-60% [114, 146], що на 20-30% вище від виходів цих продуктів при використанні солей арендіазонію. Ефективним реагентом в реакції Меєрвейна є тетрахлокоупрат(II) 1-нафтилдіазонію, який у водно-ацетоновому середовищі активно взаємодіє з ненасиченими сполуками і утворює продукти хлоронафтилювання. Так, наприклад з акрилонітрилом їх виходи становлять 67%, з метил-, етил- і бутилакрилатами – 50-79.5%, з метилметакрилатом – 57%, з фенілацетиленом – 39.5%, а з бутадієном – 42%. У випадку стирену, α -метилстирену та 1-вінілнафталену з тетрахлокоупратом(II) 1-нафтилдіазонію спочатку утворюються продукти хлорнафтилювання, які при перегонці у вакуумі легко відщеплюють гідрогенхлорид з утворенням продуктів нафтилювання з виходами 61%, 52%, 26% відповідно [139]:



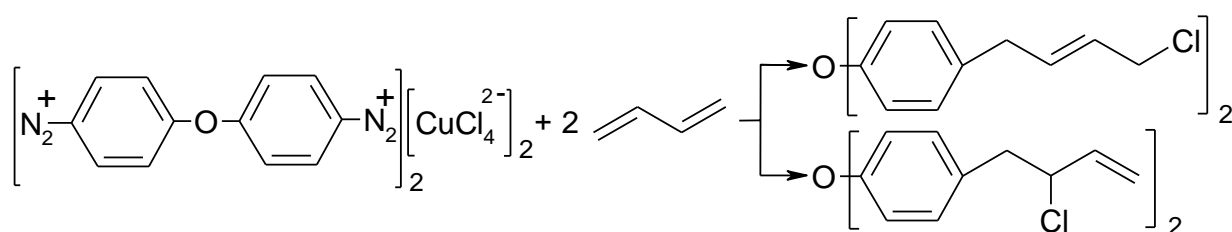
В порівнянні з традиційними методиками виходи продуктів хлорнафтилювання і нафтилювання збільшуються вдвоє.

Взаємодія тетрахлокоупрату(II) 1-антрахінондіазонію з метил-, етил- і бутилакрилатами у водно-ацетоновому середовищі приводить до утворення

продуктів приєднання антрахінон-1-ілу і атома Хлору або гідроксигрупи за місцем розриву подвійних зв'язків ненасичених естерів [141]:



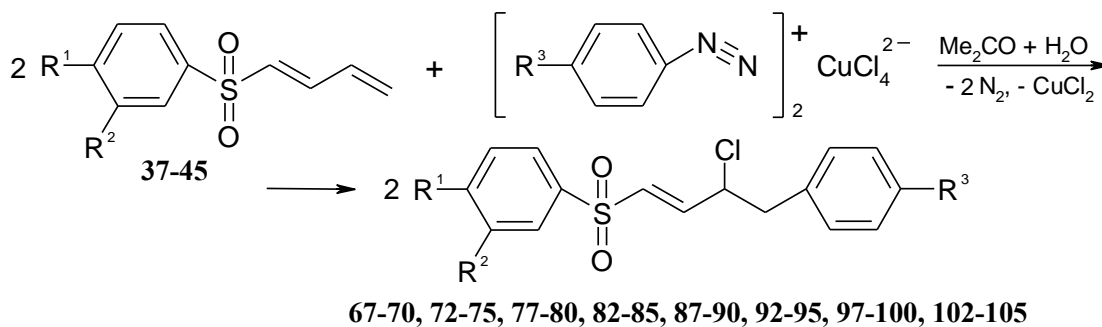
Досліджена також взаємодія тетрахлокоупрату(II) 4,4'-бисдіазоній-дифенілоксида з 1,3-бутадієном [142, 144]. В цій реакції утворюються продукти приєднання по обох діазогрупах як в положення 1,2, так і в положення 1,4 спряженої системи подвійних зв'язків бутадієну:



Таким чином, простота отримання тетрахлокоупратів(II) арендіазонію і їх достатня стійкість за звичайних умов робить можливим їх використання замість хлоридів арендіазонію [114] як альтернативних арилюючих та хлорарилуючих реагентів, а також замість важкодоступних солей діазонію, отриманих на основі 1-нафтиламіну [139], 1-аміноантрахінону [141], бензидину та його похідних [142].

З метою пошуку зручних хлорарилуючих реагентів для 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів ми дослідили тетрахлокоупрати(II) арендіазонію. Встановлено [96], що 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни **37-45** активно взаємодіють з тетрахлокоупратами(II) арендіазонію при температурі 32-34° С у середовищі ацетон-вода (4:1) і двохкратному надлишку дієнового

сульфону. В результаті реакції нами отримані 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутени **67-70, 72-75, 77-80, 82-85, 87-90, 92-95, 97-100, 102-105** – ті ж продукти хлорарилування, що і у випадку взаємодії **37-45** з хлоридами арендіазонію та 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами:



$R^1 = O_2N, R^2 = H, R^3 = H$ (**67**), CH_3 (**68**), Cl (**69**), Br (**70**);

$R^1 = H, R^2 = O_2N, R^3 = H$ (**72**), CH_3 (**73**), Cl (**74**), Br (**75**);

$R^1 = HOOC, R^2 = H, R^3 = H$ (**77**), CH_3 (**78**), Cl (**79**), Br (**80**);

$R^1 = H_2NSO_2, R^2 = H, R^3 = H$ (**82**), CH_3 (**83**), Cl (**84**), Br (**85**);

$R^1 = H_3C, R^2 = H, R^3 = H$ (**87**), CH_3 (**88**), Cl (**89**), Br (**90**);

$R^1 = H_3CO, R^2 = H, R^3 = H$ (**92**), CH_3 (**93**), Cl (**94**), Br (**95**);

$R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = H$ (**97**), CH_3 (**98**), Cl (**99**), Br (**100**);

$R^1 = Br, R^2 = H, R^3 = H$ (**102**), CH_3 (**103**), Cl (**104**), Br (**105**)

При взаємодії аренсульфонілбутадієнів **42-45**, що містять електроноакцепторні замісники в ароматичному ядрі, з тетрахлоорокупратами(II) арендіазонію утворюються продукти хлорарилування **67-70, 72-75, 77-80, 82-85** з виходами 24-70% (див. табл. 4.1-4.4, Метод 5), дієни **37, 38** з електронодонорними замісниками – дають продукти приєднання **87-90, 92-95** з виходами 20-49% (див. табл. 4.5, 4.6, Метод 5), а дієни **39, 40** з атомами галогенів в ароматичному ядрі – продукти приєднання **97-100, 102-105** з виходами від 38% до 49% (див. табл. 4.7, 4.8, Метод 5).

При застосуванні тетрахлоорокупратів(II) арендіазонію як модифікованих реагентів в реакції Меєрвейна з 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнами, виходи продуктів хлорарилування **67-70, 72-75, 77-80, 82-85, 87-90, 92-95, 97-100, 102-105** збільшувались на 4-31% в порівнянні з використанням в даній реакції хлоридів арендіазонію, і на 1-11% – в порівнянні з 1-арен-3,3-

диметил-1-триазенами. Лише у випадку сполук **73, 88, 94** і **97** використання тетрахлокоупратів(II) арендазонію приводить до незначного зменшення виходів продуктів хлорарилювання **42-45**.

Відомо [12], що важливе значення для перебігу реакції Мервейна відіграє рН реакційного середовища. В кислих середовищах (рН 1) значна кількість діазосолі витрачається на реакцію Зандмейєра, а в середовищах близьких до нейтрального (рН 6) – прискорюється утворення діазосмол [11]. Кращі виходи продуктів хлорарилювання отримували при проведенні реакції з діазотованими аніліном, *n*-толуїдином, *n*-хлор- та *n*-броманіліном, а також відповідним їм 1-арен-3,3-диметил-1-триазенам, при рН 4-5. Використання в ролі хлорарилуючих реагентів для сполук **37-45** тетрахлокоупратів(II) арендазонію дало можливість проводити реакцію в нейтральному середовищі, що обумовлює зростання виходів цільових продуктів.

Підвищення ефективності реакції хлорарилювання сполук **37-45** тетрахлокоупратами(II) арендазонію також може бути спричинена більш високою активністю аніона CuCl_4^{2-} в реакціях з переносом електрона в порівнянні з іншими формами купруму(II) в розчинниках. Так, реакції алкільних радикалів з переносом ліганда за участю тетрахлокоупрат-йонів перебігають на порядок швидше, ніж для йонів Cu^{2+} [114]. Арензаміщені алкільні радикали **D** (див. Розділ 4.2), напевне, ефективніше реагують з CuCl_4^{2-} на останній стадії утворення продукту хлорарилювання 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **F**.

* * *

Таким чином, тетрахлокоупрати(II) арендіазонію виявились зручними реагентами при хлорарилюванні 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів. Їх використання має ряд переваг порівняно з традиційним варіантом реакції: дає можливість підвищити виходи цільових продуктів реакції, уникнути смолоутворення та зменшити виходи продуктів реакції Зандмейєра.

Таблиця 4.1

Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилювання 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну
 $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-n$

№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вираховано, %	
		Метод 1	Метод 2	Метод 5			N	Cl(Cl+Br)		N	Cl(Cl+Br)
67	H	24	49	53	139.5 – 140	EtOH	3.90	10.28	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4\text{S}$	3.98	10.08
68	CH_3	27	47	48	99.5 – 100	EtOH	3.94	9.74	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4\text{S}$	3.82	9.69
69	Br	29	34	34	119 – 119.5	EtOH	3.36	(26.84)	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrClNO}_4\text{S}$	3.25	(26.78)
70	Cl	29	35	36	132 – 132.5	EtOH	3.68	18.40	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}$	3.62	18.36
71	O_2N	23	25	–	152 – 152.5	EtOH	7.16	9.14	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}$	7.06	8.93

Примітка. Метод 1 – використання хлоридів арендіазонію

Метод 2 – використання 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів

Метод 5 – використання тетрахлокоупратів(II) арендіазонію

Таблиця 4.2

Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилування 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну
 $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-n$

№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
		Метод 1	Метод 2	Метод 5			N	Cl(Cl+Br)		N	Cl(Cl+Br)
72	H	15	17	24	73 – 73.5	EtOH – H ₂ O, 3:1	3.91	10.12	C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₄ S	3.98	10.08
73	CH ₃	42	36	36	111 – 112	EtOH – H ₂ O, 3:1	3.88	9.78	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄ S	3.82	9.69
74	Br	24	30	34	124 – 125	EtOH – H ₂ O, 3:1	3.39	(26.85)	C ₁₆ H ₁₃ BrClNO ₄ S	3.25	(26.78)
75	Cl	32	34	38	118 – 118.5	EtOH – H ₂ O, 3:1	3.79	18.43	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₂ NO ₄ S	3.62	18.36
76	O ₂ N	23	24	–	136.5 – 137	EtOH – H ₂ O, 3:1	6.98	8.74	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O ₆ S	7.06	8.93

Таблиця 4.3

Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилювання 1-(*n*-карбоксіфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну
 $n\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH=CH-CHCl-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R-n}$

№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вираховано, %	
		Метод 1	Метод 2	Метод 5							
77	H	52	55	58	159 – 160	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:2	Cl	10.02	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₄ S	Cl	10.10
78	CH ₃	40	49	60	177 – 178	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:2	Cl	9.91	C ₁₈ H ₁₇ ClO ₄ S	Cl	9.71
79	Br	33	39	47	193 – 194	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:2	(Cl+Br)	26.52	C ₁₇ H ₁₄ BrClO ₄ S	(Cl+Br)	26.84
80	Cl	47	52	56	191 – 192	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:2	Cl	18.11	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ S	Cl	18.40
81	O ₂ N	28	32	–	197 – 198	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:2	N Cl	3.33 8.90	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₆ S	N Cl	3.53 8.95

Таблиця 4.4

Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилювання 1-(*n*-сульфамойлфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну $n\text{-H}_2\text{NSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH=CH-CHCl-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R-n}$

№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
		Метод 1	Метод 2	Метод 5			N	Cl(Cl+Br)		N	Cl(Cl+Br)
82	H	47	64	70	185 – 186	EtOH – H ₂ O, 1:1	3.72	9.32	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₄ S ₂	3.63	9.19
83	CH ₃	43	51	54	149 – 150	EtOH – H ₂ O, 1:1	3.60	8.90	C ₁₇ H ₁₈ ClNO ₄ S ₂	3.50	8.87
84	Br	36	37	40	189.5 – 190.5	EtOH – H ₂ O, 1:1	3.06	24.91	C ₁₆ H ₁₅ BrClNO ₄ S ₂	3.01	24.82
85	Cl	35	39	39	158 – 159	EtOH – H ₂ O, 1:1	3.45	16.77	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₄ S ₂	3.33	16.87
86	O ₂ N	24	29	–	195 – 196	EtOH – H ₂ O, 1:1	6.45	8.29	C ₁₆ H ₁₅ ClN ₂ O ₆ S ₂	6.50	8.23

Таблиця 4.5

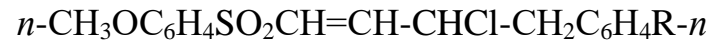
Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилування 1-(*n*-метилфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну



№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
		Метод 1	Метод 2	Метод 5							
87	H	19	24	27	68 – 69	EtOH – H ₂ O, 2:1	Cl	10.96	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₂ S	Cl	11.05
88	CH ₃	37	46	42	102 – 103	EtOH – H ₂ O, 2:1	Cl	10.41	C ₁₈ H ₁₉ ClO ₂ S	Cl	10.59
89	Br	30	38	40	80 – 81	EtOH – H ₂ O, 2:1	Cl+Br	28.94	C ₁₇ H ₁₆ BrClO ₂ S	Cl+Br	28.86
90	Cl	38	47	49	86 – 87	EtOH – H ₂ O, 2:1	Cl	19.84	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ S	Cl	19.96
91	O ₂ N	18	23	–	74 – 74.5	EtOH – H ₂ O, 2:1	N Cl	3.72 9.48	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄ S	N Cl	3.83 9.69

Таблиця 4.6

Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилювання 1-(*n*-метоксифенілсульфоніл)-1,3-бутадієну



№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %		Формула	Вираховано, %	
		Метод 1	Метод 2	Метод 5							
92	H	11	15	20	63 – 64	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:1	Cl	10.34	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₃ S	Cl	10.52
93	CH ₃	14	20	24	72 – 72.5	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:1	Cl	10.00	C ₁₈ H ₁₉ ClO ₃ S	Cl	10.10
94	Br	31	38	37	102 – 102.5	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:1	Cl+Br	27.83	C ₁₇ H ₁₆ BrClO ₃ S	Cl+Br	27.75
95	Cl	24	31	34	89 – 90	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:1	Cl	19.01	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₃ S	Cl	19.09
96	O ₂ N	13	16	–	80 – 81	CH ₃ COOH– H ₂ O, 1:1	N Cl	3.50 9.26	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₅ S	N Cl	3.67 9.28

Таблиця 4.7

Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилування 1-(*n*-хлорофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну
 $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-n$

№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °C	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Вираховано, %
		Метод 1	Метод 2	Метод 5					
97	H	10	42	38	61 – 61.5	EtOH – H ₂ O, 3:1	Cl 20.68	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₂ S	Cl 20.77
98	CH ₃	34	44	46	110 – 110.5	EtOH – H ₂ O, 3:1	Cl 20.03	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ S	Cl 19.95
99	Br	38	44	45	98 – 98.5	EtOH – H ₂ O, 3:1	(Cl+Br) 35.75	C ₁₆ H ₁₃ BrCl ₂ O ₂ S	(Cl+Br) 35.89
100	Cl	39	45	48	89.5 – 90	EtOH – H ₂ O, 3:1	Cl 28.25	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₃ O ₂ S	Cl 28.31
101	O ₂ N	26	31	–	145 – 146	EtOH – H ₂ O, 3:1	N 3.63 Cl 18.36	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₂ NO ₄ S	N 3.62 Cl 18.35

Таблиця 4.8

Константи, виходи та дані елементного аналізу продуктів хлорарилування 1-(*n*-бромофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну
 $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-n$

№ сполуки	R	Вихід, %			Т. пл., °С	Розчинник для кристалізації	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
		Метод 1	Метод 2	Метод 5					
102	H	10	42	41	89 – 90	EtOH – H ₂ O, 3:1	(Cl+Br) 29.88	C ₁₆ H ₁₄ BrClO ₂ S	(Cl+Br) 29.90
103	CH ₃	38	48	49	118 – 119	EtOH – H ₂ O, 3:1	(Cl+Br) 28.75	C ₁₇ H ₁₆ BrClO ₂ S	(Cl+Br) 28.85
104	Br	35	41	44	112 – 112.5	EtOH – H ₂ O, 3:1	(Cl+Br) 42.17	C ₁₆ H ₁₃ Br ₂ ClO ₂ S	(Cl+Br) 42.02
105	Cl	36	43	46	101 – 102	EtOH – H ₂ O, 3:1	(Cl+Br) 35.82	C ₁₆ H ₁₃ BrCl ₂ O ₂ S	(Cl+Br) 35.89
106	O ₂ N	37	31	–	150 – 151	EtOH – H ₂ O, 3:1	N 3.24 (Cl+Br) 26.71	C ₁₆ H ₁₃ BrClNO ₄ S	N 3.25 (Cl+Br) 26.78

Таблиця 4.9

Дані спектрів ЯМР ^1H деяких 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів **67-106**

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
67	3.22-3.35 д.д (2H, CH_2 , J_1 4.2 Гц, J_2 7.2 Гц); 5.00-5.07 д.т (1H, CH, J_1 7.2 Гц, J_2 7.5 Гц); 6.83-6.88 д (1H, CH, J 14.5 Гц), 7.08-7.16 д.д (1H, CH, J_1 14.5 Гц, J_2 7.5 Гц); 7.22-7.41 м (5H, C_6H_5); 8.07-8.11 д (2H, <i>n</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$); 8.44-8.49 д (2H, <i>n</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$)
70	3.24-3.36 д.д (2H, CH_2 , J_1 2.1 Гц, J_2 7.2 Гц), 4.99-5.07 д.т (1H, CH, J_1 7.2 Гц, J_2 7.8 Гц); 6.83-6.88 д (1H, CH, J 15 Гц), 7.07-7.14 д.д (1H, CH, J_1 7.8 Гц, J_2 15 Гц); 7.25-7.35 м (4H, <i>n</i> - ClC_6H_4), 8.08-8.11 д (2H, <i>n</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.46-8.50 д (2H, <i>n</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$)
72	3.12-3.27 м (2H, CH_2), 5.06-5.07 д.д (1H, CH), 7.08 д (2H, CH), 7.15-7.19 м (5H, C_6H_5), 7.93-7.95-7.96 т (1H, J_1 8.0, J_2 8.0 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.18-8.20 д (1H, J 6.5 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.49 с (1H, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.55-8.56 д (1H, J 7.0 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$)
73	2.18 с (3H, CH_3), 3.08-3.20 м (2H, CH_2), 5.02 д.д (1H, CH), 6.96-6.98 д (2H, J 7.5 Гц, CH), 7.05 м (4H, C_6H_4), 7.93-7.94-7.96 т (1H, J_1 8.0, J_2 8.0 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.18-8.20 д (1H, J 7.0 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.48 с (1H, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.56-8.58 д (1H, J 8.5 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$)
74	3.11-3.15 д.д (2H, CH_2 , J_1 3.3, J_2 6.9 Гц), 4.62-4.69 д.д (1H, CH, J_1 6.9, J_2 13.2 Гц), 6.46-6.51 д (1H, CH, J 15 Гц), 7.00-7.07 м (1H, CH), 7.35-7.38 д.д (4H, <i>n</i> - BrC_6H_4), 7.75-7.80 т (1H, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.07-8.10 д (1H, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.48-8.51 д (1H, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.65 с (1H, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$)
75	3.16-3.23 м (2H, CH_2), 5.03-5.04-5.05-5.07 д.д (1H, J_1 7.0, J_2 7.0 Гц CH), 7.07 м (2H, CH), 7.21 м (4H, <i>n</i> - ClC_6H_4), 7.93-7.95-7.97 т (1H, J_1 8.5, J_2 8.0 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.20-8.21 д (1H, J 8.5 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.49 с (1H, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$), 8.57-8.58 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$)

Таблиця 4.9

(Продовження)

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
76	3.40-3.42-3.43-3.44 д.д (2H, CH ₂), 5.14-5.15-5.16-5.18 д.д (1H, CH), 7.48-7.50 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 7.92-7.93-7.95 т (1H, J ₁ 8.0, J ₂ 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.03-8.04 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.23-8.24 д (1H, J 6.5 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.49-8.49 с (1H, J 4.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.53-8.55 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
78	2.19 с (3H, CH ₃), 3.14 м (2H, CH ₂), 5.0 д.д (1H, CH), 6.90-6.93 д (1H, J 15 Гц), 6.95-6.97-6.98-7.00 д.д (3H, J ₁ 7.5, J ₂ 8.0 Гц, CH+C ₆ H ₅), 7.04-7.06 д (2H, J 7.5 Гц, C ₆ H ₄), 7.83-7.85 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 8.12-8.14 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄), 13.55 с (1H, COOH)
80	3.12-3.26 м (2H, CH ₂), 4.99-5.03 д.д (1H, CH, J ₁ 7.2, J ₂ 14.4 Гц), 6.86-6.89 д (1H, CH, J 14.8 Гц), 6.96-7.02 д.д (1H, CH, J ₁ 7.6, J ₂ 14.8 Гц), 7.20-7.25 т (4H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.85-7.87 д (2H, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.14-8.16 д (2H, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 13.4-13.65 с (1H, COOH)
82	3.13-3.26 м (2H, CH ₂), 5.03-5.05-5.06-5.07 д.д (1H, CH), 6.95-7.05 м (2H, CH), 7.17-7.24 м (5H, C ₆ H ₅), 7.67 с (2H, NH ₂), 7.94-7.96 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄), 8.03-8.04 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄)
83	2.22 с (2H, CH ₃), 3.08-3.20 м (2H, CH ₂), 4.98-5.00-5.01-5.03 д.д (1H, CH), 6.92-6.95 д (1H, J 15 Гц, CH), 6.99-7.00-7.02 т (3H, J ₁ 8.5, J ₂ 8.5 Гц, CH+C ₆ H ₅), 7.05-7.07 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.65 с (2H, NH ₂), 7.95-7.96 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.03-8.04 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)
84	3.09-3.27 м (2H, CH ₂), 5.03-5.04-5.05-5.07 д.д (1H, CH), 6.99-7.07 м (2H, CH), 7.18-7.19 д (2H, J 8.0 Гц <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.44-7.46 д (2H, J 8.0 Гц <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.64 с (2H, NH ₂), 7.99-8.01 д (2H, J 9.0 Гц, C ₆ H ₄), 8.05-8.07 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄)

Таблиця 4.9
(Продовження)

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
85	3.11-3.29 м (2H, CH ₂), 5.03-5.04-5.06-5.07 д.д (1H, CH, J ₁ 6.5, J ₂ 6.0 Гц), 6.99-7.07 м (2H, CH), 7.23-7.25 д (2H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄ , J 8.5 Гц), 7.30-7.32 д (2H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄ , J 8.5 Гц), 7.65 с (2H, NH ₂), 7.98-8.00 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄), 8.05-8.07 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄)
86	8.15-8.16 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.05 д (4H, C ₆ H ₄ і <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 7.53-7.54 д (2H, J 7.5 Гц, C ₆ H ₄), 7.09 д (2H, CH), 7.63 с (2H, NH ₂), 5.16 д.д (1H, CH), 3.23-3.48 м (2H, CH ₂)
87	2.46 с (3H, <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄), 3.15-3.18 м (2H, CH ₂), 4.65-4.66 д.д (1H, CH, J ₁ 6, J ₂ 7.2 Гц), 6.46-6.50 д (1H, CH, J 13.6 Гц), 6.92-6.97 д.д (1H, CH, J ₁ 6.4, J ₂ 14.8 Гц), 7.15-7.17 д (2H, <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ , J 8.8 Гц), 7.26-7.35 м (5H, C ₆ H ₅), 7.69-7.71 д (2H, <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ , J 8 Гц)
88	2.22 с (3H, CH ₃), 2.40 с (3H, CH ₃), 3.06-3.17 м (2H, CH ₂), 4.99 д.д (1H, CH), 6.82-6.90 м (2H, CH), 7.01-7.03-7.05-7.07 д.д (4H, J ₁ 7.5, J ₂ 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.42-7.43 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.61-7.63 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄)
89	2.41 с (3H, CH ₃), 3.13-3.19 м (2H, CH ₂), 5.00-5.02 д.д (1H, CH), 6.81-6.91 м (2H, CH), 7.14-7.15 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.38-7.40 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄), 7.43-7.44 д (2H, J 7.5 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.61-7.62 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄)
90	2.49 с (3H, CH ₃), 3.15 м (2H, CH ₂), 4.62 д.д (1H, CH), 6.45-6.48 д (1H, J 14.5 Гц), 6.88-6.93 д.д (1H, CH), 7.08-7.10 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄), 7.24-7.26 д (2H, J 8.5 Гц, C ₆ H ₄), 7.36-7.37 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.69-7.71 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄)

Таблиця 4.9

(Продовження)

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
94	3.10-3.13 д.д (2H, CH ₂ J ₁ 3.6, J ₂ 6.8 Гц), 6.42-6.46 д.д (1H, CH, J ₁ 1.2, J ₂ 14.8 Гц), 6.85-6.90 д.д (1H, CH, J ₁ 6.8, J ₂ 14.8 Гц), 7.01-7.03 м (4H, <i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄), 7.38-7.40 д.д (2H, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄ , J ₁ 1.6, J ₂ 6.4 Гц), 7.71-7.73 д.д (2H, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄ , J ₁ 2, J ₂ 6.8 Гц)
95	3.12-3.24 м (2H, CH ₂), 3.86 с (3H, CH ₃), 4.99-5.00-5.01-5.03 д.д (1H, CH), 6.80-6.88 м (2H, CH), 7.13-7.15 д (2H, J 9.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.21-7.23 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.29-7.35 д (2H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.65-7.67 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄)
98	2.21 с (3H, CH ₃), 3.12-3.15 м (2H, CH ₂), 4.98-4.99 д.д (1H, CH), 6.87-6.96 м (2H, CH), 6.99-7.01-7.04-7.05 д.д (4H, C ₆ H ₄ , J ₁ 8.0, J ₂ 8.0 Гц), 7.70-7.72 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.74-7.76 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄)
99	3.10-3.25 м (2H, CH ₂), 5.00-5.01-5.03-5.04 д.д (1H, CH, J ₁ 7.0, J ₂ 7.5 Гц), 6.88-6.91 д (1H, CH, J 14.5 Гц), 6.95-6.96-6.98-6.99 д.д (1H, CH, J ₁ 7.0, J ₂ 7.5 Гц), 7.14-7.16 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.39-7.41 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.70-7.72-7.75-7.76 д.д (4H, J ₁ 8.5, J ₂ 8.5 Гц <i>n</i> -BrC ₆ H ₄)
100	3.08-3.11 д.д (2H, CH ₂ , J ₁ 2.4, J ₂ 6.9 Гц), 4.56-4.62 д.д (1H, CH, J ₁ 6.0, J ₂ 13.5 Гц), 6.38-6.43 д.д (1H, CH, J ₁ 1.2, J ₂ 15.3 Гц), 6.87-6.94 д.д (1H, CH, J ₁ 6.6, J ₂ 2.4 Гц), 7.02-7.05 д (2H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄ , J 8.4 Гц), 7.19-7.22 д (2H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄ , J 2.7 Гц), 7.47-7.49 д (2H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄ , J 8.7 Гц), 7.67-7.69 д (2H, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄ , J 8.4 Гц)
101	3.31 м (2H, CH ₂), 5.13 д.д (1H, CH), 6.92-6.95-6.99-7.00 д.д (2H, J ₁ 15, J ₂ 7.0 Гц, CH), 7.48-7.50 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.69-7.70 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.77-7.79 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄), 8.07-8.09 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄)

Таблиця 4.9
(Продовження)

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
102	3.14-3.22 м (2H, CH ₂), 5.02-5.03-5.05-5.06 д.д (1H, CH), 6.92-6.95-6.97-7.00 д.д (2H, J ₁ 15, J ₂ 14.5 Гц, CH), 7.20-7.22-7.23 т (5H, C ₆ H ₅), 7.67-7.68 д (2H, J 7.0 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.85-7.86 д (2H, J 7.0 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄)
103	2.49 с (3H, CH ₃), 3.08-3.18 м (2H, CH ₂), 4.96-4.98-4.99-5.01 д.д (1H, CH), 6.99-7.01 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.04-7.05 д (2H, J 8.0 Гц, C ₆ H ₄), 7.66-7.68 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.84-7.86 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄)
104	3.15-3.21 м (2H, CH ₂), 5.01-5.03 д.д (1H, CH), 6.88-6.91 д (1H, J 15 Гц, CH), 6.95-6.96-6.98-6.99 д.д (1H, J ₁ 7.0, J ₂ 7.5 Гц, CH), 7.14-7.16 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.85-7.87 д (2H, J 8.0 Гц)
105	3.14-3.25 м (2H, CH ₂), 5.00-5.01-5.03-5.04 д.д (1H, CH), 6.88-6.99 м (2H, CH), 7.20-7.22 д (2H, J 8.0 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.26-7.28 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 7.66-7.68 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄), 7.85-7.87 д (2H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -ClC ₆ H ₄)
106	3.17-3.33 м (2H, CH ₂), 4.67-4.73 д.д (1H, CH, J ₁ 6.6, J ₂ 12.9 Гц), 6.49-6.54 д (1H, CH, J 11.7 Гц) 6.94-7.01 д.д (1H, CH, J ₁ 6.3, J ₂ 14.4 Гц), 7.32-7.35 д (2H, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ , J 8.7 Гц), 7.62-7.86 м (4H, <i>n</i> -BrC ₆ H ₄), 8.12-8.15 д (2H, <i>n</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ , J 8.4 Гц)

РОЗДІЛ 5

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

5.1. Загальна методика проведення реакцій

Реакції проводили у тришийковій колбі спорядженій механічною мішалкою, термометром і трубкою для відведення газів з лічильником бульбашок. Закінчення взаємодії визначали по припиненню виділення із реакційної суміші газоподібних продуктів.

Речовини отримували п'ятьма методами: *Метод 1* – взаємодією з хлоридами арендіазонію; *Метод 2* – взаємодією з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами; *Метод 3* – взаємодією з ароматичними триазенами; *Метод 4* – зустрічним синтезом (взаємодією 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з МAn); *Метод 5* – взаємодією з тетрахлокоупратами(II) арендіазонію. Виходи основних і побічних продуктів у випадку хлоридів і тетрахлокоупратів(II) арендіазонію розраховували на введений в реакцію ароматичний амін, а у випадку 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів і ароматичних триазенів – на введений в реакцію триазен. 1-Арен-3,3-диметил-1-триазени отримували азосполученням відповідних хлоридів арендіазонію з диметиламіном, а ароматичні триазени – азосполученням із первинними ароматичними амінами [100]. Тетрахлокоупрати(II) арендіазонію отримували за методикою, описаною в роботі [114].

В реакцію хлорарилування вводили свіжоотримані 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни, очищені у випадку речовин **67-86**, або ж без виділення в чистому вигляді в розчині ацетону – в разі речовин **87-106**.

ІЧ спектри синтезованих речовин знімали на спектрофотометрі UR-20 в таблетках KBr. Спектри ЯМР ^1H отримували на спектрометрах Varian VXR-300, Varian Gemini-400, розчинники – CDCl_3 , DMSO-d_6 або $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$.

**5.2.1. {[*(2E)*-4-Хлоробут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензени
(1-11, таблиці 2.1, 2.2, 2.3)**

Метод 1. В тришийкову колбу поміщали 40 мл ацетону, 30 мл льодяної оцтової кислоти і 2 г (0.012 моль) купрум(II) хлориду. Реакційну суміш охолоджували до -16°C і при перемішуванні насичували спочатку сульфур(IV) оксидом, який одержували із 63 г натрій сульфіту і концентрованої сульфатної кислоти, а потім – 2.3 л (0.1 моль) бутадієну. Після насичення температуру одержаного розчину підвищували до 0°C і при енергійному перемішуванні додавали розчин солі діазонію (у випадку сполук **1-5** нейтралізований натрій гідрокарбонатом до рН 3-4), приготовленого із 0.05 моль відповідного ароматичного аміну, 17 мл концентрованої хлоридної кислоти і 3.6 г натрій нітриту. Після закінчення виділення газоподібних продуктів реакційну суміш виливали у 300 мл води, і органічний шар сполуки **1** екстрагували ефіром. Ефірну витяжку промивали водою і висушували безводним натрій сульфатом. Залишок після відгонки ефіру відганяли у вакуумі. Осади сполук **2-11** відфільтровували та перекристалізовували.

Метод 2. Змішували 30 мл ацетону, 30 мл льодяної оцтової кислоти, 10 мл води, 6 г натрій хлориду і 0.85 г (0.005 моль) купрум(II) хлориду. Отриманий розчин охолоджували до -16°C і насичували спочатку сульфур(IV) оксидом, який отримували із 63 г натрій сульфіту і концентрованої сульфатної кислоти, а потім – 2.3 л (0.1 моль) бутадієну. Після насичення температуру реакційної суміші підвищували до $+15^{\circ}\text{C}$ і при енергійному перемішуванні додавали до неї невеликими порціями 0.05 моль відповідного 1-арен-3,3-диметил-1-триазену. Рівномірне виділення газоподібних продуктів проходило при температурі $0-5^{\circ}\text{C}$. Після повного припинення реакції реакційну суміш виливали у 300 мл води. Речовини **2-8**, які при цьому виділялись, очищали так як і у *методі 1*. ІЧ спектри (ν , cm^{-1}) сполук **4, 5, 8**: C=C 970, 1620; SO₂ 1160, 1310.

Метод 3. Одержували аналогічно *методу 2* використовуючи замість 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів 0.05 моль відповідного 1,3-діарен-1-триазену. Продукти реакції виділяли і очищали так як і у *методі 1*.

5.2.2. {[*(2E)*-2-Метил-4-хлоробут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензени (12-18, таблиці 2.4, 2.5)

Метод 2. Одержували аналогічно сульфонам 2-8 за *методом 2* тільки з тією різницею, що в реакційну суміш замість бутадієну додавали 8 мл (0.08 моль) ізопрену і 0.05 моль відповідного 1-арен-3,3-диметил-1-триазену. Рівномірне виділення газоподібних продуктів проходило при температурі 10-15° С. Після повного припинення реакції реакційну суміш виливали у 300 мл води. Осади речовини 12-18, які при цьому виділялись, відфільтровували та очищали кристалізацією. ІЧ спектри (ν , см^{-1}) сполук 12, 13: C=C 1000, 1660; SO₂ 1160, 1310. ІЧ спектр (ν , см^{-1}) сполуки 14: C=C 1000, 1620; SO₂ 1160, 1310. ІЧ спектр (ν , см^{-1}) сполуки 18: C=C 1000, 1620; SO₂ 1145, 1310.

Метод 3. Взаємодією 8 мл (0.08 моль) ізопрену з 0.05 моль відповідного 1,3-діарен-1-триазену в умовах описаних для 2-8 за *методом 3*. Продукти реакції виділяли і очищали так як і у *методі 2*.

5.2.3. {[*(2E)*-4,4-Дихлоробут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензени

5.2.3.1. {[*(2E)*-4,4-Дихлоробут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензен (19)

Метод 2. Одержували аналогічно сульфонам 12-18 за *методом 2* тільки з тією різницею, що в реакційну суміш замість ізопрену додавали 7.37 мл (0.08 моль) 1-хлоро-1,3-бутадієну і 7.46 г (0.05 моль) 1-феніл-3,3-диметил-1-триазену. Отримали 6.23 г (47 %) білої кристалічної речовини з температурою плавлення 85-86° С (із суміші етанол-вода, 1:2). Знайдено %: Cl 27.77. C₁₀H₁₀Cl₂O₂S. Вирахувано %: Cl 27.68. Спектр, ЯМР ¹H, δ , м. ч.: 4.23-4.24 д (2H, J 7.0 Гц, CH₂), 5.85-5.91 м (1H, CH), 5.94-5.96-5.97-5.99 д.д (1H, J₁ 7.5, J₂ 7.5 Гц, CH), 6.86-6.88 д (1H, J 8.0 Гц, CH), 7.63-7.65-7.66 т (2H, J₁ 7.5, J₂ 8.0 Гц, C₆H₅), 7.73-7.75-7.76 т (1H, J₁ 6.5, J₂ 8.0 Гц, C₆H₅), 7.81-7.82 д (2H, J 8.0 Гц, C₆H₅).

5.2.3.2. {[*(2E)*-4,4-Дихлоробут-2-ен-1-іл]сульфоніл}-4-метилбензен (20)

Метод 2. Взаємодією 7.37 мл (0.08 моль) 1-хлоро-1,3-бутадієну з 8.15 г (0.05 моль) 1-(*n*-толіл)-3,3-диметил-1-триазену в умовах описаних для **19**, отримали 5.46 г (39 %) білої кристалічної речовини речовини з температурою плавлення 75-76° С (із суміші етанол-вода, 1:2). Знайдено %: Сl 25.35. C₁₁H₁₂Cl₂O₂S. Вирахувано %: Сl 25.39. Спектр, ЯМР ¹H, δ, м. ч.: 2.48 с (3H, CH₃), 3.82-3.84 д (2H, CH₂), 5.78-5.80-5.82-5.83 д.д (1H, J₁ 7.0, J₂ 7.0 Гц, CH), 5.88-5.90-5.91-5.93-5.94 к (1H, J₁ 7.5, J₂ 7.5 Гц, CH), 6.11-6.12 д (1H, J 7.0 Гц, CH), 7.38-7.39 д (2H, J 8.5 Гц, C₆H₄), 7.75-7.76 д (2H, J 8.5 Гц, C₆H₄).

5.2.4. {[*(2E)*-4-*R*-Бут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензени (21-35, таблиці 2.6, 2.7)

5.2.4.1. {[*(2E)*-4-Бромобут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензени (21-24)

Метод 2. Одержували аналогічно сульфонам **2-8** за *методом 2* тільки з тією різницею, що в реакційну суміш замість натрій хлориду додавали 5.15 г натрій броміду, 1.12 г (0.005 моль) купрум(II) броміду, 0.1 моль відповідного дієну, 22.3 мл концентрованої сульфатної кислоти і 0.05 моль 1-арен-3,3-диметил-1-триазену. Продукти реакції очищали кристалізацією. ІЧ спектр (ν, см⁻¹) сполуки **22**: C=C 1000, 1620; SO₂ 1140, 1310.

5.2.4.2. {[*(2E)*-4-Йодо-4-хлоробут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензен (25)

Метод 2. Одержували аналогічно сульфонам **21-24** тільки з тією різницею, що в реакційну суміш замість натрій броміду додавали 8.3 г калій йодиду і 1.91 г (0.005 моль) купрум(I) йодиду. Продукт реакції очищали кристалізацією.

5.2.4.3 {[*(2E)*-4-Тіоціанатобут-2-ен-1-іл]сульфоніл}бензени (26-31)

Метод 2. Одержували аналогічно сульфонам **21-24** тільки з тією різницею, що в реакційну суміш замість натрій броміду додавали 4.85 г калій тіоціанату, 0.9 г (0.005 моль) купрум(II) тіоціанату і 0.05 моль 1-арен-3,3-диметил-1-триазену. Продукти реакції очищали кристалізацією. ІЧ спектр (ν, см⁻¹) сполуки **22**: C=C 1000, 1620; SO₂ 1140, 1310. ІЧ спектр (ν, см⁻¹)

сполуки **26**: C=C 970, 1620; SO₂ 1160, 1310; SCN 2165. ІЧ спектр (ν , см⁻¹)

сполуки **27**: C=C 970, 1615; SO₂ 1160, 1305; SCN 2170. ІЧ спектр (ν , см⁻¹)

сполуки **28**: C=C 1000, 1660; SO₂ 1135, 1305; SCN 2170. ІЧ спектр (ν , см⁻¹)

сполуки **29**: C=C 1000, 1620; SO₂ 1160, 1310; SCN 2170. ІЧ спектр (ν , см⁻¹)

сполуки **30**: SO₂ 1160, 1315; SCN 2160.

Метод 4. В колбу з оберненим холодильником поміщали 0.02 моль відповідного хлоровмісного сульфону, 2 г калій тіоціанату, 10 мл етанолу і 10 мл ацетону. Реакційну суміш нагрівали на водяній бані протягом години, а після охолодження виливали у 50 мл води. Речовину, яка при цьому виділилась, очищали так як і у *методі 2*.

5.2.4.4 {[*(2E)*-4-О,О-Діетилдитіофосфатобут-2-ен-1-іл]сульфоніл} бензени (32-34)

Метод 2. Одержували аналогічно сульфонам **21-24** тільки з тією різницею, що в реакційну суміш замість натрій броміду додавали 10.4 г натрій діетилдитіофосфату, 2.16 г (0.005 моль) купрум(II) діетилдитіофосфату і 0.05 моль 1-арен-3,3-диметил-1-триазену. Продукти реакції очищали кристалізацією. ІЧ спектр (ν , см⁻¹) сполуки **32**: C=C 975, 1620; SO₂ 1162, 1310. ІЧ спектр (ν , см⁻¹) сполуки **33**: C=C 990, 1620; SO₂ 1170, 1340.

Метод 4. Взаємодією 5.51 г (0.02 моль) відповідного хлоровмісного сульфону розчиненого в 120 мл ацетону з 8.32 г (0.04 моль) натрій діетилдитіофосфату в 20 мл води. Реакційну суміш нагрівали на водяній бані протягом п'яти хвилин, а після охолодження виливали у 200 мл води. Речовину, яка при цьому виділилась, очищали кристалізацією.

5.2.4.5. {[*(2E)*-4-О-Етилдитіокарбонатобут-2-ен-1-іл]сульфоніл}- -4-нітробензен (35)

Метод 2. Одержували аналогічно сульфонам **32-34** за *методом 2* тільки з тією різницею, що в реакційну суміш замість натрій діетилдитіофосфату додавали 8 г калій етилдитіокарбонату, 0.93 г (0.005 моль) купрум(I) етилдитіокарбонату і 9.7 г (0.05 моль) 1-(*n*-нітрофеніл)-3,3-диметил-1-

триазену. Продукти реакції очищали кристалізацією. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}) сполуки **35**: C=C 1000, 1620; SO₂ 1140, 1350.

5.2.5. $\{[(1E)\text{-Бута-1,3-дієн-1-іл}]\text{сульфоніл}\}$ бензени (36-45, таблиці 3.1, 3.2)

До розчину 0.05 моль відповідного 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутену в 130 мл бензену додавали невеликими порціями розчин 6.9 мл (0.05 моль) триетиламіну в 20 мл бензену. Реакційну суміш нагрівали з оберненим холодильником на водяній бані при температурі 70-80° С 3 години. Після охолодження відділяли осад гідрохлориду триетиламіну, відганяли при пониженому тиску бензен, а залишок очищали кристалізацією.

5.2.6.1. Ангідрид 4-[(3-нітрофеніл)сульфоніл]-1,4,5,6-тетрагідрофталевої кислоти (46, таблиця 3.2)

Змішували 2.4 г (0.01 моль) 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну з 1 г (0.01 моль) свіжосублімованого малеїнового ангідриду і нагрівали на водяній бані протягом шести годин при температурі 80-90° С. Після охолодження плав, який затвердів, відділяли і кристалізували із бензену. Отримали 0.51 г (15 %) білої кристалічної речовини з температурою плавлення 133-134° С. Знайдено %: N 4.12. C₁₄H₁₁NO₇S. Вирахувано %: N 4.15.

5.2.6.2. Ангідрид 4-[(4-нітрофеніл)сульфоніл]-1,4,5,6-тетрагідрофталевої кислоти (47, таблиця 3.2)

Одержували аналогічно адукту **46**. Взаємодією 2.4 г (0.01 моль) 1-(*p*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну з 1 г (0.01 моль) малеїнового ангідриду, отримали 0.58 г (17 %) білої кристалічної речовини з температурою плавлення 203-204° С (із оцтової кислоти). Знайдено %: N 3.92. C₁₄H₁₁NO₇S. Вирахувано %: N 4.15.

5.2.6.3. Ангідрид 4-[(4-карбоксифеніл)сульфоніл]-1,4,5,6-тетрагідрофталевої кислоти (48)

Змішували 2.38 г (0.01 моль) 1-(*p*-карбоксифенілсульфоніл)-1,3-бутадієну з 1 г (0.01 моль) свіжосублімованого малеїнового ангідриду і

сплавляли у запаяній ампулі протягом трьох годин при температурі 180-190° С. Після охолодження плав, який затвердів, відділяли і кристалізували із оцтової кислоти. Отримали 0.37 г (11 %) світло-сірої кристалічної речовини з температурою плавлення 257-280° С (із розкладом). Знайдено %: S 9.36. C₁₅H₁₂O₇S. Вирахувано %: S 9.53.

5.2.6.4. Ангідрид 4-[(4-сульфамойлфеніл)сульфоніл]-1,4,5,6-тетрагідрофталевої кислоти (49)

Одержували аналогічно адукту **48**. Взаємодією 2.73 г (0.01 моль) 1-(*n*-сульфамойлфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну з 1 г (0.01 моль) малеїнового ангідриду, отримали 0.7 г (19 %) світло-сірої кристалічної речовини з температурою плавлення 200-250° С (з оцтової кислоти). Знайдено %: N 3.62. C₁₄H₁₃NO₇S₂. Вирахувано %: N 3.77.

5.2.7. (2*E*)-*N,N*-Діалкіл-3-*R*-4-(аренсульфоніл)бут-2-ен-1-аміни (50-56, таблиці 3.3, 3.6)

До розчину 0.02 моль 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутену в 20 мл ацетону додавали невеликими порціями розчин 0.02 моль відповідного вторинного аміну в 5 мл ацетону. Реакційну суміш нагрівали з оберненим холодильником на водяній бані при температурі 70-80° С 1 годину. Після охолодження виливали у 50 мл води і додавали натрій карбонат до слабколужної реакції. Речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і очищали кристалізацією.

5.2.8. (2*E*)-2-*R*-3-*R*-4-(Аренсульфоніл)бут-2-ен-1-оли (57-61, таблиця 3.4)

До розчину 0.02 моль 4-заміщеного 1-аренсульфоніл-2-*R*-3-*R*-2-бутену в 30 мл ацетону додавали невеликими порціями розчин 1.12 г (0.02 моль) калій гідроксиду в 10 мл води. Реакційну суміш нагрівали до розчинення і залишали при кімнатній температурі на 1 годину, а потім виливали у 100 мл води. Речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і очищали кристалізацією.

**5.2.9. 1,1'-{Сульфурділбіс[(2E)бут-2-ен-4,1-ділсульфоніл]}добензени
(62-66, таблиця 3.5)**

До розчину 0.02 моль 1-аренсульфоніл-2-Р-4-хлоро-2-бутену в 40 мл ацетону додавали невеликими порціями розчин 2.4 г (0.01 моль) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл води. Реакційну суміш залишали при кімнатній температурі на 1 годину, а потім виливали у 100 мл води. Речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і очищали кристалізацією.

**5.2.10. {[(1E)-3-Хлоро-4-аренбут-1-ен-1-іл]сульфоніл}бензени
(67-106, таблиці 4.1-4.9)**

Метод 1. В тришийкову колбу поміщали 60 мл ацетону, 0.04 моль відповідного 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієну і 1.6 г (0.01 моль) купрум(II) хлориду. Температуру реакційної суміші підвищували до $+30^\circ\text{C}$ і при енергійному перемішуванні прибавляли до неї попередньо нейтралізований натрій гідрокарбонатом до рН 3-4 розчин хлориду арендіазонію (у випадку сполук **71, 76, 81, 86, 91, 96, 101, 106** рН солі діазонію 1), приготовлений із 0.04 моль ароматичного аміну, 13.6 мл концентрованої хлоридної кислоти і 2.9 г натрій нітриту. Рівномірне виділення газоподібних продуктів проходило при температурі $30-32^\circ\text{C}$. Після закінчення реакції реакційну суміш переганяли з водяною парою. Залишок після відгонки ацетону і побічних продуктів, відділяли і очищали кристалізацією.

Метод 2. Змішували 60 мл ацетону, 0.04 моль 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієну і 0.68 г (0.004 моль) купрум(II) хлориду і 0.05 моль 1-арен-3,3-диметил-1-триазену. Температуру реакційної суміші підвищували до $+30^\circ\text{C}$ і при енергійному перемішуванні прибавляли до неї краплями розчин 20 мл 15%-ної хлоридної кислоти (у випадку сполук **69, 70, 74, 75, 79, 80, 84, 85, 89, 90, 94, 95, 99, 100, 104, 105** прибавляли 12 мл конц. хлоридної кислоти, а сполук **71, 76, 81, 86, 91, 96, 101, 106** – суміш 51.2 мл конц. хлоридної та 11.2 мл конц. сульфатної кислот). Рівномірне виділення газоподібних

продуктів проходило при температурі 28-30° С. Продукт реакції виділяли і очищали так як і у *методі 1*.

Метод 5. В реакційну колбу поміщали 80 мл ацетону, 20 мл води, 0.04 моль 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієну і 8.31 г (0.02 моль) тетрахлокоупрату(II) арендіазонію. Рівномірне виділення газоподібних продуктів проходило при температурі 32-34° С. Продукт реакції виділяли і очищали аналогічно *методу 1*.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що реакції хлоридів арендіазонію, які містять різні замісники в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях ароматичного ядра, з 1,3-бутадієном в присутності сульфур(IV) оксиду проходять в каталітичній системі, яка складається із ацетону, води, ацетатної кислоти, натрій хлориду та купрум(II) хлориду, з приєднанням в положення 1,4 дієну аренсульфонільних радикалів і атомів Хлору.
2. Розроблено нові методи синтезу продуктів хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів на основі реакції 1,3-бутадієну, ізопрену та 1-хлоро-1,3-бутадієну з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами та 1,3-діарен-1-триазенами в присутності сульфур(IV) оксиду, натрій хлориду або хлоридної кислоти.
3. Показано, що в умовах реакції аніонарилсульфонілювання ненасичених сполук 1,3-бутадієн, ізопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадієн та 1-хлоро-1,3-бутадієн взаємодіють з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами в присутності аніоноїдних добавок з утворенням 4-функціонально заміщених 1-арен-сульфоніл-2-бутенів.
4. Розроблено метод синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, який ґрунтується на дегідрохлоруванні 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів триетиламіном в розчині бензену або ацетону. З'ясовано, що при взаємодії аренсульфонілбутадієнів з малеїновим ангідридом утворюються ангідриди 1-аренсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот.
5. Встановлено, що в результаті взаємодії 4-функціонально заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів з вторинними амінами утворюються сульфоніловмісні третинні аміни, з калій гідроксидом – жирно-ароматичні спирти, а з натрій сульфідом – органічні сульфіди.
6. Встановлено, що в умовах реакції хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни взаємодіють з хлоридами арендіазонію, 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами та тетрахлокоупратами(II) арендіазонію з утворенням продуктів приєднання ароматичних радикалів і атомів Хлору до найбільш

віддаленого від аренсульфонільної групи подвійного зв'язку дієнної системи. Доведено, що природа замісника і його положення в ароматичному ядрі 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів практично не впливає на реакційну здатність подвійних зв'язків таких дієнів.

7. Показана можливість застосування 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів як ефективних реагентів в реакціях хлорарилювання та аніонарилсульфонілювання ненасичених сполук і розроблені модифіковані варіанти проведення даних реакцій. З'ясовано, що генерування діазокатіона *in situ* приводить до досить значного підвищення виходів продуктів реакцій, зменшення побічних продуктів і смолистих речовин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Цолингер Г. Химия азокрасителей / Генрих Цолингер. – Л. : Гос. науч.-техн. изд. хим. лит., 1960. – 345 с.
2. Горелик М. В. Основы химии и технологии ароматических соединений / М. В. Горелик, Л. С. Эфрос. – М. : Химия, – 1992. – 640 с.
3. Sandmeyer T. Üeber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen / T. Sandmeyer // Ber. – 1884. – № 2. – S. 1633–1635.
4. Домбровский А. В. Реакции ароматических диазосоединений с непредельными соединениями / А. В. Домбровский // Успехи химии. – 1957. – Т. 26. – № 6. – С. 689–716.
5. Tile J. Zur Constitution des Tribromphenolbroms / J. Tile, H. Eichwede // Ber. – 1900. – В. 33. – № 1. – S. 673–674.
6. Терентьев А. П. Действие ароматических диазосоединений на непредельные соединения. IV. Непредельно-циклические и ароматические углеводороды / А. П. Терентьев, Л. Л. Гомберг // Журнал органической химии. – 1938. – Т. 8. – № 7. – С. 662–667.
7. Meyer K. Über Kupplung von Diazoverbindungen mit Kohlenwasserstoffen / K. Meyer // Ber. – 1919. – В. 52. – № 8. – S. 1468–1476.
8. Meerwein H. Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen / H. Meerwein, E. Bucher, K. Emster // J. Pract. Chem. – 1939. – В. 152. – S. 237–266.
9. Грищук Б. Д. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, Н. И. Ганущак, А. В. Домбровский // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 3. – С. 269–279.
10. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна / А. В. Домбровский // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – № 10. – С. 1625–1647.

11. Рондестведт Х. С. Арилирование непредельных соединений солями диазония (реакция арилирования Меервейна) / Х. С. Рондестведт // Органические реакции. – М.: Мир, 1965. – Т. 11. – С. 199–266.
12. Домбровский А. В. Реакция Меервейна (галоидарилирование и арилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями) / А. В. Домбровский // Реакции и методы исследования органических соединений. – М.: ГНТИХЛ, – 1962. – Т. 11. – С. 285–373.
13. Ганущак Н. И. Галогенарилирование непредельных соединений ароматическими соединениями XL. О роли солей меди в реакции хлорарилирования сопряженных диенов / Н. И. Ганущак, В. Д. Голик, И. В. Мигайчук // Журнал органической химии. – 1972. – Т. 8. – № 11. – С. 2356–2361.
14. Ганущак Н. И. О структурной направленности и механизме реакции ароматических солей диазония с сопряженными соединениями / [Н. И. Ганущак, Н. Ф. Стаднийчук, Б. Д. Грищук и др.] // XI Украинская республиканская конференция по органической химии. – 1971. – г. Днепропетровск. – С. 85.
15. Домбровский А. В. Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. I. Реакция хлористого и бромистого фенилдиазония с бутадиеном-1,3 и некоторые превращения 4-хлор-1-фенилбутена-2 / А. В. Домбровский, А. П. Терентьев // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. – № 10. – С. 2776–2782.
16. Домбровский А. В. Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. V. Хлорарилирование дивинила. Синтез α -арилбутадиенов / А. В. Домбровский, А. П. Терентьев // Журнал общей химии. – 1957. – Т. 27. – № 7. – С. 2000–2004.
17. Ганущак Н. И. Галогенарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XXXV. Взаимодействие дивинила и изопрена с некоторыми диазонийхлоридами. Синтез арилбутенильных производных β,β -дихлордиэтиламина и пиперидина / Н. И. Ганущак,

- К. Г. Золотухина, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1969. – Т. 5. – № 2. – С. 312–317.
18. Кикоть Б. С. К вопросу о механизме некоторых реакций, протекающих с участием солей диазония / Б. С. Кикоть, Л. А. Казицына, О. А. Реутов // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1966. – № 6. – С. 966–973.
19. Домбровский А. В. Хлорарилрование изопрена / А. В. Домбровский, Н. И. Ганущак // Украинский химический журнал. – 1958. – Т. 24. – № 2. – С. 217–221.
20. Домбровский А. В. Галоидарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XII. К исследованию реакции хлорфенилирования дивинила и изопрена / А. В. Домбровский, Н. И. Ганущак // Журнал общей химии. – 1961. – Т. 31. – № 4. – С. 1284–1288.
21. Ганущак Н. И. Хлорарилрование и арилрование гомологов и аналогов дивинила и превращение продуктов реакции : автореф. дис. на соиск. ученой степени канд. хим. наук / Н. И. Ганущак. – Черновцы, 1962. – 12 с.
22. Ганущак Н. И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XVIII. Хлорарилрование диизопренила / Н. И. Ганущак, М. М. Юхоменко, М. Д. Стадничук, А. В. Домбровский // Журнал общей химии. – 1964. – Т. 34. – № 7. – С. 2238–2243.
23. Домбровский А. В. Синтез 1-арилпентадиенов-1,3 арилрованием пиперилена хлоридами арилдиазония / А. В. Домбровский, Н. И. Ганущак. – М. : Наука, – 1964.– С. 51–58. (Синтез и свойства мономеров. ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР).
24. Ганущак Н. И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XXXVIII. Хлорарилрование 1-хлорбутадиена-1,3 / Н. И. Ганущак, Н. Ф. Стадничук, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1969. – Т. 5. – № 4. – С. 691–694.

25. Бабаян В. О. Хлорарилрование галогенсодержащих диеновых соединений. I. Синтез 1-арил-2,3,4-трихлорбутенов-2 и их некоторые превращения / В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян // Журнал органической химии. – 1969. – Т. 5. – № 2. – С. 317–320.
26. Бабаян В. О. Хлорарилрование галогенсодержащих диеновых соединений. Синтез 1-фенил- и 1-(α,β)-нафтил-2,3,4-трихлорбутенов-2 и их некоторые превращения / В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян // Армянский химический журнал. – 1969. – Т. 22. – № 9. – С. 805–808.
27. Rondestvedt C. S. Arylation of Unsaturated Compounds by Diazonium Salts (The Meerwein Arylation Reaction) / C. S. Rondestvedt // Organic Reactions. N-Y-L: John Wiley and Sons. – 1976. – V. 24. – P. 225–259.
28. Тоганян С. В. Хлорарилрование 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 и превращения продукта конденсации / С. В. Тоганян, Р. М. Испарян, В. О. Бабаян // Армянский химический журнал. – 1972. – Т. 25. – № 7. – С. 594–597.
29. Тоганян С. В. Галогенарилрование хлорсодержащих диеновых соединений / С. В. Тоганян, В. О. Бабаян // Армянский химический журнал. – 1979. – Т. 32. – № 1. – С. 39–42.
30. Coynes E. C. The Preparation of 1-(Nitrophenyl)-1,3-butadiene / E. C. Coynes, G. A. Ropp // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V. 70. – № 6. – P. 2283–2284.
31. Домбровский А. В. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. III. Взаимодействие 4-хлор-1-фенилбутена-2 с едким кали и новый метод синтеза α -фенилбутадиена / А. В. Домбровский, А. П. Терентьев // Журнал общей химии. – 1957. – Т. 27. – № 2. – С. 415–418.
32. Nakasima T. Реакции дивинилсульфона с ароматическими диазонийхлоридами / T. Nakasima, S. Tanimoto, R. Oda // J. Chem. Soc. Japan, Pure. Chem. Sect. – 1965. – V. 86. – P. 442–443. – (цит. за РЖХим. – 1966. – 5Ж232.)

33. Dickerman S. C. The Role of Copper Chlorides in the Sandmeyer and Meerwein Reactions / S. C. Dickerman, D. J. Desoura, N. Jacobson // *J. Org. Chem.* – 1969. – V. 34. – № 3. – P. 710–713.
34. Ганущак Н. И. Взаимодействие 1,3-алкадиенов с хлоридами арилдиазония в присутствии хлорида железа(III) / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, О. П. Полищук // *Журнал органической химии.* – 1982. – Т. 18. – № 4. – С. 728–735.
35. Ганущак Н. И. Каталитическое действие хлорида железа(II) в реакции Меервейна / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, Г. Я. Лука // *Журнал органической химии.* – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 870–872.
36. Грищук Б. Д. Каталітичне і некаталітичне аніонарилювання мононенасичених та дієнових сполук / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, М. І. Ганущак // *Тези доповідей XVI Української конференції з органічної хімії.* – 1992. – м. Тернопіль. – С. 244.
37. Ганущак Н. И. Взаимодействие бутадиена и изопрена с солями арилдиазония в присутствии натриевых солей минеральных и карбоновых кислот / Н. И. Ганущак, Б. Д. Грищук, В. А. Баранов, А. В. Домбровский // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* – 1975. – Т. 18. – № 9. – С. 1381–1383.
38. Грищук Б. Д. Реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів різної сили / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, М. І. Ганущак // *Українська конференція „Домбровські хімічні читання 2003”, Черкаси, 26–28 травня. 2003р. : тези допов.* – 2003. – С. 10.
39. Ганущак Н. И. Иодарилрование непредельных соединений / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, О. П. Полищук // *Журнал органической химии.* – 1984. – Т. 20. – № 3. – С. 654–655.
40. Ганущак Н. И. Каталитическое взаимодействие борфторидов и сульфатов арилдиазония с дивинилом и изопреном в присутствии калиевых солей О,О-диалкил(арил)дитиофосфатов / Н. И. Ганущак,

- В. А. Венгржановский, В. А. Баранов, Т. П. Бачинский // Журнал общей химии. – 1980. – Т. 50. – № 11. – С. 2459–2462.
41. Ганущак Н. И. Оксарилирование дивинила сульфатами, нитратами и борфторидами арилдиазония / Н. И. Ганущак, Б. Д. Грищук, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1973. – Т. 9. – № 5. – С. 1004–1007.
42. Ганущак Н. И. Оксарилирование изопрена бортетрафторидами арилдиазония / Н. И. Ганущак, Б. Д. Грищук // Журнал Всесоюзного хим. общества им. Д. И. Менделеева. – 1973. – Т. 18 – № 3. – С. 357–358.
43. Куплетская И. Б. Галоидариллирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. VI. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях арилбутенов, арилбутадиенов и арилбутенинов / И. Б. Куплетская, А. В. Домбровский, А. П. Терентьев // Журнал общей химии. – 1957. – Т. 27. – № 11. – С. 3041–3047.
44. Ганущак Н. И. Ацетоксиариллирование 1,3-диенов ацетатами арилдиазония / Н. И. Ганущак, Б. Д. Грищук, В. А. Баранов, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1973. – Т. 9. – № 10. – С. 2142–2145.
45. Грищук Б. Д. Дослідження реакції формілювання дивінілу методом газорідної хроматографії / [Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, М. І. Ганущак та ін.] // XVI Українська конференція з органічної хімії. – 1992. – м. Тернопіль. – С. 242.
46. Грищук Б. Д. Взаимодействие бортетрафторидов арилдиазония с дивинилом и изопреном в присутствии тиоцианатов щелочных металлов / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, Н. И. Ганущак // Журнал общей химии. – 1988. – Т. 58. – № 3. – С. 616–619.
47. Грищук Б. Д. Каталітичні та некаталітичні реакції солей арендіазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів / [Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський та ін.] // XX Українська конференція з органічної хімії, Одеса, 20–24 вересня. 2004 р. : тези допов. – 2004. – С. 42.

48. Ковальчук С. П. Розчинення-йонізація міді в ацетонітрильних розчинах тетрафторборату фенілдіазонію / С. П. Ковальчук, О. В. Решетняк, В. Я. Сметанецький // Український хімічний журнал. – 2005. – Т. 71. – № 1. – С. 46–51.
49. Грищук Б. Д. 2-Изоотиоцианато-1-арил-3-бутены и их взаимодействие с аммиаком и алифатическими аминами / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, М. В. Вовк, А. А. Дячук, И. А. Мартыняк, Н. И. Ганущак // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57. – № 1. – С. 89–95.
50. Ганущак Н. И. Алкоксилирование дивинила и изопрена борфторидами арилдиазония / Н. И. Ганущак, Б. Д. Грищук, А. В. Домбровский // Украинский химический журнал. – 1975. – Т. 41. – № 5. – С. 501–503.
51. Грищук Б. Д. Каталітичне і некаталітичне аніонарилювання ненасичених сполук / [Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський та ін.] // Українська конференція „Домбровські хімічні читання 2005”, Чернівці, 21–23 вересня. 2005 р. : тези допов. – 2005. – С. 22.
52. Ганущак Н. И. Галогенариллирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. ХLI. Реакции хлористого бифенилбисдиазония и его производных с непредельными соединениями / Н. И. Ганущак, Б. Д. Грищук, К. Г. Ташук, А. Ю. Немиш, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1972. – Т. 8. – № 12. – С. 2549–2555.
53. Ганущак Н. И. Галогенариллирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. ХХIХ. Хлорариллирование дивинила, изопрена и пиперилена хлоридом бифенил-*n,n'*-бисдиазония и некоторые превращения продуктов реакции / Н. И. Ганущак, К. Г. Золотухина, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1966. – Т. 2. – № 6. – С. 1066–1070.
54. Ганущак Н. И. Галогенариллирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. ХХХIІІ. Хлорариллирование дивинила, изопрена и хлоропрена некоторыми хлоридами бифенил-*n,n'*-бисдиазония / Н. И. Ганущак, К. Г. Золотухина, М. Д. Стадничук,

- Н. И. Малащук, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1968. – Т. 4. – № 2. – С. 222–229.
55. Грищук Б. Д. Взаимодействие дифенилметан-4,4'-бис(диазонийхлорида) и дифенилсульфид-4,4'-бис(диазонийхлорида) с дивинилом, изопреном и хлоропреном / Б. Д. Грищук, Н. И. Ганущак // Известия вузов. Химия и хим. технологии. – 1980. – Т. 23. – № 10. – С. 1210–1212.
56. Ганущак Н. И. Электрохимическое восстановление хлоридов арилдиазония в присутствии непредельных соединений / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, Е. П. Ковальчук, Г. В. Трифонова // Журнал общей химии. – 1984. – Т. 54. – № 10. – С. 2334–2337.
57. Ганущак Н. И. Синтез некоторых N-арилбутениларилсульфанилидов / Н. И. Ганущак, К. Г. Золотухина, В. Ю. Бондарчук, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1968. – Т. 4. – № 12. – С. 2123–2126.
58. Толочко А. Ф. О взаимодействии хлорарилбутенов с диэтилфосфористым натрием и натрийфосфонуксусным эфиром / А. Ф. Толочко, Н. И. Ганущак, А. В. Домбровский // Журнал общей химии. – 1968. – Т. 38. – № 5. – С. 1112–1116.
59. Тоганян С. В. Некоторые превращения 1-арил-2,3,4-трихлорбутена-2 / С. В. Тоганян, В. О. Бабаян // Армянский химический журнал. – 1974. – Т. 27. – № 3. – С. 221–224.
60. Ганущак Н. И. Синтез некоторых арилалкенил- β, β' -дихлордиэтиламинов / Н. И. Ганущак, К. Г. Золотухина, А. В. Домбровский // Журнал общей химии. – 1963. – Т. 33. – № 11. – С. 3584–3586.
61. Сартори М. Новое в химии боевых отравляющих веществ / М. Сартори // Успехи химии. – 1954. – Т. 23. – № 1. – С. 62–88.
62. Ларионов Л. Ф. Химиотерапия злокачественных опухолей / Ларионов Л. Ф. – М. : Изд. мед. лит., – 1962. – 228 с.
63. Meerwein H. Verfahren zur Herstellung aromatischer Sulfonsäurechloride, eine neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion / H. Meerwein,

- G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch, O. Steinfort // Chem. Ber. – 1957. – В. 90. – № 6. – S. 841–852.
64. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М. : Химия, 1969. – 601 с.
65. Assher M. Chlorine-activation redox-transfer. Part IV. The addition of sulphonyl chlorides to vinylic monomers and other olefins / M. Assher, D. Vofsi // J. Chem. Soc. – 1964. – N 12. – P. 4962–4971.
66. Найдан В. М. Двуокись серы в реакции Меервейна / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, Г. В. Литвин // Журнал органической химии. – 1978. – Т. 14. – № 12. – С. 2622–2623.
67. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. I. Роданоарилрование и роданоарилсульфонирование некоторых замещенных этилена / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, А. В. Домбровский // Журнал общей химии. – 1979. – Т. 49. – № 8. – С. 1829–1832.
68. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. II. Анионарилсульфонирование стирола / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан // Журнал общей химии. – 1980. – Т. 50. – № 11. – С. 2611–2615.
69. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. III. Анионарилсульфонирование некоторых диеновых углеводородов / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Дроздова, В. М. Мусиенко // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 55. – № 2. – С. 391–395.
70. Truce W. E. Goralski C. T. Trans-1-aryl-2-(arenesulfonyl)ethenes. Copper-catalyzed addition of sulfonyl chlorides to substituted styrenes / W. E. Truce, C. T. Goralski // J. Org. Chem. – 1971. – V. 36. – № 17. – P. 2536–2538.
71. А. с. 536172 СССР, М. Кл.² С 07 С 147/00. Способ получения жирно-ароматических α -хлорсульфононов / М. Д. Стадничук, А. А. Петров, М. М. Танасков (СССР). – № 2105666/04 ; заявл. 19.02.75 ; опубл. 25.11.1976, Бюл. № 31.

72. Захаркин Л. И. Присоединение арилсульфобромидов к олефинам, диенам и ацетиленам / Л. И. Захаркин, Г. Г. Жигарева // Журнал органической химии. – 1973. – Т. 9. – № 5. – С. 891–894.
73. Танасков М. М. Роль металла в инициируемых солями меди реакциях присоединения галогенангидридов органических сульфокислот / М. М. Танасков, М. Д. Стадничук // Журнал общей химии. – 1978. – Т. 48. – № 5. – С. 1140–1146.
74. Wolf G. C. Sulfonyl thioisocyanates and their additions to olefins, acetylenes, and allenes / G. C. Wolf // J. Org. Chem. – 1974. – V. 39. – № 23. – P. 3454–3455.
75. Билая Е. Е. О взаимодействии 1,1-дифенилэтена с аренадиазоний хлоридами и SO_2 / Е. Е. Билая, Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак, А. М. Бучинский // Журнал органической химии. – 1996. – Т. 32. – № 10. – С. 1528–1530.
76. Билая Е. Е. Особенности арилсульфонилирования 2-фенилпропена / Е. Е. Билая, Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак // Журнал органической химии. – 1999. – Т. 35. – № 4. – С. 655–656.
77. Біла Є. Є. Взаємодія α -метилстиролу з арилсульфохлоридами / Є. Є. Біла, Айша Бузо, Т. В. Дуліба // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 1992. – № 38. – С. 135–137.
78. Обушак Н. Д. Взаимодействие α - и β -галогенстиролов с хлоридами арилдиазония и диоксидом серы. Синтез замещенных стирларилсульфонов / Н. Д. Обушак, Е. Е. Билая, Н. И. Ганущак // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27. – № 11. – С. 2372–2376.
79. Біла Є. Взаємодія коричневого спирту з арилсульфохлоридами / Є. Біла // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2000. – № 39. – С. 247–248.
80. Harwood L. M. Organic Synthesis with Sulphons-XVII. The anti-Markownikoff halosulphonylation of olefins via an ionic pathway, and a new method of preparing benzenesulphonyl iodide / L. M. Harwood, M. Julia, G. Thuillier // Tetrahedron. – 1980. – V. 36. – № 17. – P. 2483–2487.

81. Кочетков Н. К. Общая органическая химия / Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьева. – М. : Химия, – 1983. – Т. 5. – 326 с.
82. Cason L. F. The preparation of some aryl aminoalkyl sulfides and sulfones / L. F. Cason, C. C. Wanser // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – № 1. – P. 142–145.
83. Билая Е. Е. Взаимодействие арендиазониевых солей и SO_2 с α -нитроолефинами / Е. Е. Билая, Н. Д. Обушак, А. М. Бучинский, Н. И. Ганущак // Журнал органической химии. – 2004. – Т. 74. – № 2. – С. 218–221.
84. Найдан В. М. Взаємодія 1,1-дифенілетилену з ароматичними солями діазонію в присутності оксиду сірки (IV) / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, В. В. Пасічник // Наукова конференція „Проблеми органічного синтезу”. Видавництво Львівського державного університету. – 1994. – м. Львів. – С. 48.
85. Найдан В. М. Оксид сірки (IV) в реакції Меєрвейна / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, В. В. Пасічник // XVII Українська конференція з органічної хімії. – 1995. – м. Харків. – С. 461.
86. Schrauzer Gerhard N. Ein Beitrag zum Mechanismus der Meerwein-Reaktion / Gerhard N. Schrauzer // Ber. – 1961. – V. 94. – № 7. – P. 1891–1898.
87. Стадничук М. Д. Взаимодействие бром- и иодангидридов бензолсульфокислоты с трет.-бутилвинилацетиленом и его кремний-содержащим аналогом / М. Д. Стадничук, Т. Б. Крюкова, А. А. Петров // Журнал общей химии. – 1975. – Т. 45. – № 4. – С. 838–843.
88. Танасков М. М. Взаимодействие галогенангидридов бензолсульфокислоты с 1-метилдиэтилсилилбутADIENOM-1,3 / М. М. Танасков, М. Д. Стадничук // Журнал общей химии. – 1973. – Т. 43. – № 5. – С. 1200–1201.
89. Обушак Н. Д. Взаимодействие β -нитростирола и бензальацетона с арендиазоний хлоридами в присутствии SO_2 / Н. Д. Обушак, А. М. Бучинский, Е. Е. Билая, Н. И. Ганущак // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67. – № 8. – С. 1405.

90. Біла Є. Є. Взаємодія солей арендіазонію з сполуками фосфору (III) / [Є. Є. Біла, М. І. Ганущак, М. Д. Обушак та ін.] // Українська конференція „Домбровські хімічні читання 2005”, Чернівці, 21–23 вересня. 2005 р. : тези допов. – 2005.– С. 53.
91. Truce William E. The Copper-Catalyzed Addition of Arenesulfonyl Chlorides Dienes, Trienes, and Phenylacetylene / William E. Truce, Christian T. Goralski, Larry W. Christensen, Richard H. Bavry // J. Org. Chem. – 1970. – V. 35. – № 12. – P. 4217–4220.
92. Смалиус В. В. Диазореакции с непредельными соединениями. XI. Взаимодействие фенил-, *n*-метил- и *n*-метоксифенилсульфонил-1,3-бутадиенов с хлоридами арендіазонія и с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 8. – С. 1350–1353.
93. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. X. Взаимодействие *n*-хлор- и *n*-бромфенилсульфонил-1,3-бутадиенов с хлоридами арендіазонія и с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами / В. М. Найдан, В. В. Смалиус // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – № 11. – С. 1854–1856.
94. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. IX. *орто*-, *мета*- и *пара*-Нитрофенилсульфонил-1,3-бутадиены в реакции с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами / В. М. Найдан, В. В. Смалиус // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – № 4. – С. 619–621.
95. Пат. 81835 України на винахід, МПК С 07 В 45/00. Метод добування 1-(*n*-карбоксіфенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутену / Найдан В. М., Смалиус В. В.; заявник і власник Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького. – № а 200603080 ; заявл. 22.03.2006 ; опубл. 11.02.2008, Бюл. № 3.
96. Смалиус В. В. Диазореакции с непредельными соединениями XII. Взаимодействие *пара*-карбоксіфенілсульфонил-1,3-бутадиена с хлоридами арендіазонія, 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами и с

- тетрахлоркупратами(II) арендиазония / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – № 4. – С. 627–629.
97. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. VI. Взаимодействие 1-(*n*-нитрофенилсульфонил)бута-1,3-диена с хлоридами арендиазония / В. М. Найдан, В. В. Смалиус // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71. – № 11. – С. 1899–1901.
98. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. VIII. Взаимодействие 1,3-бутадиена и изопрена с ароматическими и жирноароматическими триазенами в присутствии оксида серы (IV) / В. М. Найдан, В. В. Смалиус // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – № 9. – С. 1495–1497.
99. Танасков М. М. 1,4-Элиминирование. Влияние строения непредельного фрагмента на скорость 1,4-дегидрохлорирования арил-(δ -хлоралкенил)сульфонов / М. М. Танасков, М. Д. Стадничук, Л. В. Кекишева // Журнал общей химии. – 1980. – Т. 50. – № 8. – С. 1738–1744.
100. Починок В. Я. Триазены / Виктор Яковлевич Починок. – К.: изд. Киевского гос. унив., 1968. – 227 с.
101. Андакушкин В. Я. Реакции свободных радикалов в растворах. VII. Роль активаторов в процессе распада триазенов и в инициировании полимеризации / В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгопосок, И. И. Радченко // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. – № 12. – С. 3403–3409.
102. Xudong Wei. Electrochemistry of triazenes – part 4. Reaction of diazonium ions generated electrochemically from 1-aryl-3,3-dimethyltriazenes in acetonitrile / Wei Xudong, Speiser Bernd // *Electrochim. Acta.* – 1995. – V. 40. – № 15. – P. 2477–2482.
103. Андакушкин В. Я. Реакции свободных радикалов в растворах. VI. Механизм распада жирноароматических триазенов в присутствии воды и кислот / В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгопосок, И. И. Радченко // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. – № 11. – С. 2972–2980.

104. Пучков В.А. Превращения в ряду диазоаминосоединений. II. Термическое разложение замещенных антрахинонилтриазенов-1,3 / В. А. Пучков // Журнал общей химии. – 1959. – Т. 29. – № 9. – С. 3058–3064.
105. Пучков В. А. Превращение в ряду диазоаминосоединений. III. Гомолитический распад ароматических диазоаминосоединений / В. А. Пучков // Журнал общей химии. – 1959. – Т. 29. – № 10. – С. 3428–3433.
106. Tomoyuki Saeki. Boron Trifluoride Induced Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of 1-Aryltriazenes with Areneboronic Acids / Tomoyuki Saeki, Eun-Cheol Son, and Kohei Tamao // Organic Letters. – 2004. – V. 6. – № 4. – P. 617–619.
107. Bradsher Charles K. Trifluoromethyl Biphenyls / Charles K. Bradsher, Jean B. Bond // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – V. 71. – № 8. – P. 2659–2660.
108. Rondestvedt Christian S. Jr. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. I. Arylation of Alkylbenzenes / Christian S. Rondestvedt, Harry S. Blanchard // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – № 4. – P. 1769–1774.
109. Альперович М. А. Синтез арилбензтиазолов через триазены ряда бензтиазола / М. А. Альперович, И. К. Ушенко // Журнал общей химии. – 1957. – Т. 27. – № 7. – С. 1986–1992.
110. Vogl O. Jr. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. III. The Action of Radical Generators upon Coumarin / O. Vogl, Christian S. Rondestvedt // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – № 6. – P. 3067–3069.
111. Порай-Кошиц Б. Г. Азокрасители / Б. Г. Порай-Кошиц. – Л. : Химия, 1972. – 42 с.
112. Тинякова Е. И. Реакции триазенов с диенолами и кислотами в углеводородных безводных средах / Е. И. Тинякова, В. Я. Богомольный, Т. Г. Журавлева // Известия АН. Серия химическая. – 1958. – № 19. – С. 1094–1098.
113. Пат. 71048 України на винахід, МПК С 07 В 45/04, Спосіб одержання 1-арилсульфоніл-2-Р-4-хлор-2-бутену / Найдан В. М., Смалиус В. В.; заявник і власник Черкаський національний університет ім. Богдана

- Хмельницького. – № 2002075626 заявл. 09.07.2002 ; опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11.
114. Обушак Н. Д. Тетрахлоркупраты(II) арендиазония. Модифицированные варианты реакций Меервейна и Зандмейера / Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович, Е. Е. Билая // Журнал органической химии. – 2002. – Т. 38. – № 1. – С. 47–55.
115. Обушак М. Д. Про механізм реакції Меервейна / М. Д. Обушак, Є. Є. Біла, М. І. Ганущак // Українська конференція “Актуальні питання органічної та елементоорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі”, Ніжин, 24–26 вересня. 2002 р. : тези допов. – 2002. – С. 21.
116. Кекишева Л. В. 1,4-Элиминирование. I. Влияние природы арилсульфонильной и уходящей группы на скорость дегидрогалогенирования арил(4-галоген-2-алкенил)сульфонов / Л. В. Кекишева, М. Д. Стадничук // Журнал общей химии. – 1988. – Т. 58. – № 3. – С. 587–596.
117. Кекишева Л. В. 1,4-Элиминирование. II. Влияние природы амина на скорость дегидрогалогенирования арил(4-хлор-2-алкенил)сульфонов / Л. В. Кекишева, М. Д. Стадничук // Журнал общей химии. – 1988. – Т. 58. – № 3. – С. 597–603.
118. Танасков М. М. Взаимодействие 1,3-диеновых углеводов с арилсульфонилтиоцианатами / М. М. Танасков, П. Е. Стародуб, М. Д. Стадничук, Е. А. Танасков // Журнал органической химии. – 1981. – Т. 17. – № 9. – С. 1800–1807.
119. Танасков М. М. Присоединение галогенангидридов органических сульфокислот к 1,3-диеновым кремнийуглеводородам / М. М. Танасков, М. Д. Стадничук // Журнал общей химии. – 1975. – Т. 45. – № 4. – С. 843–854.
120. Мингалева К. С. Дипольные моменты и строение 1,3-ениновых и 1,3-диеновых органических и кремнийорганических сульфонов /

- К. С. Мингалева, М. М. Танасков, М. Д. Стадничук, А. А. Петров // Журнал общей химии. – 1977. – Т. 47. – № 10. – С. 2278–2284.
121. Кларк Т. Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы / Т. Кларк ; [пер. с англ. А. А. Коркина]. – М. : Мир, 1988. – 440 с. – (под ред. В. С. Мастрюкова, Ю. Н. Панченко).
122. Обушак М. Д. Органічна хімія : посібн. [для студ. хім. фак., викладачів та вчителів] / М. Д. Обушак , Є. Є. Біла. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Франка, 2004. – Ч. 1. – 204 с.
123. Ганушак Н. И. Некоторые реакции обмена хлора в 4-хлор-2-метил-1-фенилбутене-2 / Н. И. Ганушак, А. В. Домбровский // Украинский химический журнал. – 1960. – Т. 26. – № 6.– С. 730–732.
124. Несмеянов А. Н. Начала органической химии / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М.: Химия, 1969. – Т. 1. – 664 с.
125. Нейланд О. Я. Органическая химия : учебн. [для студ. хим. спец. высш. уч. завед.] / Ояр Янович Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
126. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів: Центр Європи, – 2001. – 864 с.
127. Домбровский А. В. Галоидарилрование непредельных соединений ароматическими diazosоединениями. XIII. Синтез некоторых 1,4-диарил-бутадиенов прямым арилированием α -арилбутадиенов хлоридами арилдиазония / А. В. Домбровский , Н. И. Ганушак // Журнал общей химии. – 1961. – Т. 31. – № 6. – С. 1896–1901.
128. Ганушак М. І. Про взаємодію хлориду дифеніл-*n,n'*-бісдіазонію з 1-арилбутадієнами / М. І. Ганушак, В. А. Венгржановский, А. М. Думанський, А. В. Домбровский // Доповіді АН УРСР. – 1969. – № 6. – С. 517–519.
129. Ганушак Н. И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими diazosоединениями. XXXVI. Арилирование 1-арил-1,3-пентадиенов / Н. И. Ганушак, В. А. Венгржановский, А. В. Домбровский // Журнал органической химии. – 1969. – Т. 5. – № 1. – С. 113–116.

130. Ганущак Н. И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XXXIX. Взаимодействие 1-арил-бутадиенов-1,3 с хлористым дифенил-*n,n'*-бисдиазонием / Н. И. Ганущак, В. А. Венгржановский, Н. М. Мельник // Журнал органической химии. – 1970. – Т. 6. – № 4. – С. 785–788.
131. Обушак Н. Д. Региоселективное присоединение О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты к 1-арил-1,3-бутадиенам / Н. Д. Обушак, М. В. Вовк, В. А. Венгржановский, Я. И. Мельник, Н. И. Ганущак // Журнал общей химии. – 1987. – Т. 57. – № 5. – С. 1078–1080.
132. Херузе Ю. И. Галогенарилрование винилацетиленом солями фенол-, *n*-толил-, *m*- и *p*-хлорфенил и *n*-анизидилдиазосоединения / Ю. И. Херузе, А. А. Петров // Журнал общей химии. – 1961. – Т. 31. – № 2. – С. 428–440.
133. Херузе Ю. И. Хлорарилрование ближайших гомологов винилацетиленом (пентен-1-ин-3, пентен-3-ин-1 и 2-метилбутен-1-ин-3) / Ю. И. Херузе, А. А. Петров // Журнал общей химии. – 1961. – Т. 31. – № 3. – С. 772–780.
134. Григорян Л. Г. Хлорфенилирование диметилвинилэтилкарбинола / Л. Г. Григорян, Л. М. Геборгян, В. О. Бабаян, Г. А. Паносян, А. Б. Саргсян, Ш. Ю. Баданян // Армянский химический журнал. – 1982. – Т. 35. – № 3. – С. 247–251.
135. Кодзима Сигеки. Реакции диазоаминобензола с α,β -ненасыщенными соединениями / Кодзима Сигеки // *Kogyo Kagaku zasshi – J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.* – 1961. – V. 64. – № 11. – P. 1984–1985. – (цит. за РЖХим. – 1963. – ЗЖ141.)
136. Кочешков К. А. О двойных солях арилдиазонийхлоридов и хлоридов тяжелых металлов / К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов // Журнал общей химии. – 1936. – Т. 6. – № 1. – С. 144–160.
137. Реутов О. А. Двойные диазониевые соли пятихлористой сурьмы и ароматических сурьяноорганических соединений пятивалентной сурьмы

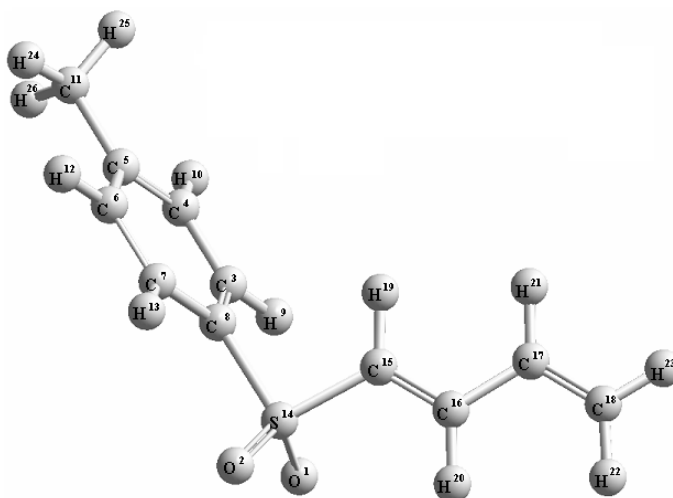
- / О. А. Реутов // Доклады АН СССР. Серия химическая. – 1952. – Т. 87 – № 1. – С. 73–76.
138. Лопушанская А. И. Галоидарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XI. Полярографирование и спектры поглощения растворов хлоридов фенил- и *n*-толилдиазония с хлорной медью / А. И. Лопушанская, А. В. Домбровский, В. И. Лаба // Журнал общей химии. – 1960. – Т. 30. – № 6. – С. 2047–2051.
139. Обушак Н. Д. Тетрахлоркупрат 1-нафтилдиазония – новый арилирующий реагент / Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак, М. Б. Ляхович // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27. – № 8. – С. 1757–1762.
140. Казицина Л. А. Электронные спектры двойных диазониевых солей двухвалентных меди и кобальта / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская, В. А. Птицина, О. А. Реутов // Журнал общей химии. – 1963. – Т. 33. – № 10. – С. 3243–3248.
141. Обушак Н. Д. 1-Антрахинондиазоний тетрахлокоупрат(II) и его дедиазонирование / Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович, И. С. Федорович, Н. И. Ганущак // Журнал органической химии. – 1997. – Т. 33. – № 3. – С. 392–394.
142. Обушак Н. Д. Комплексы хлорида меди(II) с 4,4'-бисдиазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович, И. С. Федорович, Н. И. Ганущак // Журнал органической химии. – 1996. – Т. 32. – № 10. – С. 1522–1527.
143. Обушак М. Д. Закономірності редокс-каталітичних реакцій ненасичених сполук з солями арендіазонію : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. хім. наук : спец. 02.00.03 “Органічна хімія” / М. Д. Обушак. – Львів, 1999. – 35 с.
144. Ляхович М. Б. Тетрахлоркоупрати(II) арендіазонію в реакції хлорарилування ненасичених сполук : автореф. дис. на здобуття наук.

ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.03 “Органічна хімія” / М. Б. Ляхович.
– Львів, 1997. – 17 с.

145. Обушак Н. Д. Стереохимия реакции Меервейна. Хлорарилрование фенилацетилена / Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович, Н. И. Ганущак // Журнал органической. – 1993. – Т. 29. – № 4. – С. 731–734.
146. Obushak Mykola D. Arenediazonium Tetrachlorocuprates(II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer Reactions / Mykola D. Obushak, Mykhaylo B. Lyakhovych, Mykola I. Ganushchak // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39. – P. 9567–9570.

Додаток А

Дані квантовохімічних розрахунків



Загальна енергія, ккал/моль: -52110.27734

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2701.069824

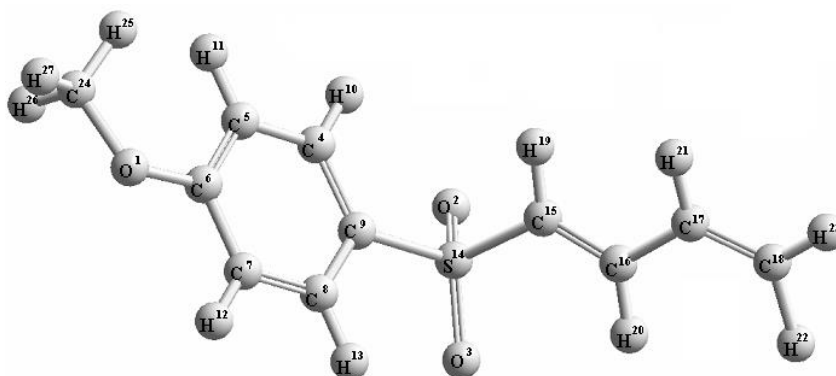
Теплота утворення, ккал/моль: -10.53786182

Дипольний момент, D: 5.547

Таблиця А.1

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*n*-метилфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
O ¹ – S ¹⁴	1.4694	∠O ² S ¹⁴ O ¹	117.004	O ¹	-0.837
O ² – S ¹⁴	1.4696	∠C ⁸ S ¹⁴ O ²	110.121	O ²	-0.838
C ³ – C ⁴	1.3874	∠O ¹ S ¹⁴ C ¹⁵	109.579	C ³	0.001
C ⁴ – C ⁵	1.397	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.815	C ⁴	-0.136
C ⁵ – C ⁶	1.3948	∠C ³ C ⁸ S ¹⁴	120.587	C ⁵	-0.020
C ⁶ – C ⁷	1.3896	∠C ⁸ C ³ C ⁴	120.855	C ⁶	-0.134
C ⁷ – C ⁸	1.396	∠C ⁵ C ⁴ C ³	120.263	C ⁷	0.003
C ⁸ – C ³	1.3979	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	119.234	C ⁸	-0.567
C ³ – H ⁹	1.0986	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	120.212	H ⁹	0.120
C ⁴ – H ¹⁰	1.0958	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	120.902	H ¹⁰	0.113
C ⁶ – H ¹²	1.0964	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	125.172	H ¹²	0.114
C ⁷ – H ¹³	1.0991	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.224	H ¹³	0.123
C ⁸ – S ¹⁴	1.7836	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.91	S ¹⁴	2.279
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.7655	∠H ¹⁹ C ¹⁵ S ¹⁴	116.461	C ¹⁵	-0.641
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3368	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.366	C ¹⁶	0.078
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4567	∠C ¹⁵ C ¹⁶ H ²⁰	121.022	C ¹⁷	-0.155
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.3321	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.754	C ¹⁸	-0.094
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.0979	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.131	H ¹⁹	0.139
C ¹⁶ – H ²⁰	1.1002	∠H ²¹ C ¹⁷ C ¹⁸	120.959	H ²⁰	0.104
C ¹⁷ – H ²¹	1.0976	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²²	123.312	H ²¹	0.107
C ¹⁸ – H ²²	1.0875	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.445	H ²²	0.084
C ¹⁸ – H ²³	1.086	∠H ²³ C ¹⁸ H ²²	114.243	H ²³	0.080



Загальна енергія, ккал/моль: -58872.19531

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2790.470703

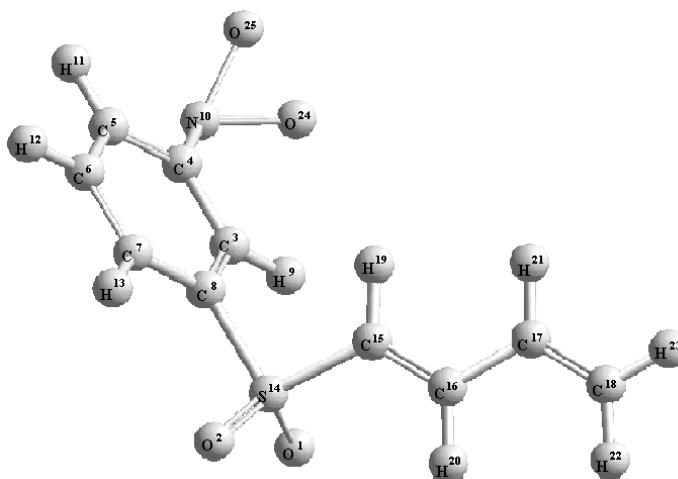
Теплота утворення, ккал/моль: -40.37963486

Дипольний момент, D: 5.52

Таблиця А.2

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*n*-метоксифенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
O ¹ – C ⁶	1.3761	∠O ¹ C ⁶ C ⁵	124.373	O ¹	-0.187
O ² – S ¹⁴	1.4703	∠O ¹ C ⁶ C ⁷	115.199	O ²	-0.834
O ³ – S ¹⁴	1.4713	∠O ² S ¹⁴ O ³	117.495	O ³	-0.843
C ⁴ – C ⁵	1.3867	∠C ⁹ S ¹⁴ O ³	110.129	C ⁴	0.037
C ⁵ – C ⁶	1.4002	∠C ⁹ S ¹⁴ C ¹⁵	99.378	C ⁵	-0.219
C ⁶ – C ⁷	1.4036	∠C ⁴ C ⁹ S ¹⁴	120.341	C ⁶	0.138
C ⁷ – C ⁸	1.3863	∠C ⁹ C ⁴ C ⁵	121.191	C ⁷	-0.170
C ⁸ – C ⁹	1.3992	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	119.346	C ⁸	0.032
C ⁹ – C ⁴	1.3969	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	120.402	C ⁹	-0.597
C ⁴ – H ¹⁰	1.0989	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	119.084	H ¹⁰	0.118
C ⁵ – H ¹¹	1.1	∠C ⁷ C ⁸ C ⁹	121.339	H ¹¹	0.126
C ⁷ – H ¹²	1.0962	∠C ⁸ C ⁹ C ⁴	118.639	H ¹²	0.127
C ⁸ – H ¹³	1.0989	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	125.493	H ¹³	0.120
C ⁹ – S ¹⁴	1.7821	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.291	S ¹⁴	2.280
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.7634	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.913	C ¹⁵	-0.637
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3369	∠H ¹⁹ C ¹⁵ S ¹⁴	115.964	C ¹⁶	0.068
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4567	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.521	C ¹⁷	-0.155
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.3319	∠C ¹⁵ C ¹⁶ H ²⁰	120.786	C ¹⁸	-0.095
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.0979	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.923	H ¹⁹	0.138
C ¹⁶ – H ²⁰	1.1015	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.102	H ²⁰	0.113
C ¹⁷ – H ²¹	1.0974	∠H ²¹ C ¹⁷ C ¹⁸	120.982	H ²¹	0.107
C ¹⁸ – H ²²	1.0872	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²²	123.281	H ²²	0.084
C ¹⁸ – H ²³	1.086	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.462	H ²³	0.081
C ²⁴ – O ¹	1.4102	∠H ²³ C ¹⁸ H ²²	114.256	C ²⁴	0.046
C ²⁴ – H ²⁵	1.1001	∠C ²⁴ O ¹ C ⁶	116.758	H ²⁵	0.036
C ²⁴ – H ²⁶	1.0926	∠H ²⁵ C ²⁴ H ²⁶	110.66	H ²⁶	0.053
C ²⁴ – H ²⁷	1.0952	∠H ²⁶ C ²⁴ H ²⁷	110.359	H ²⁷	0.032



Загальна енергія, ккал/моль: -65433.35938

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2513.888916

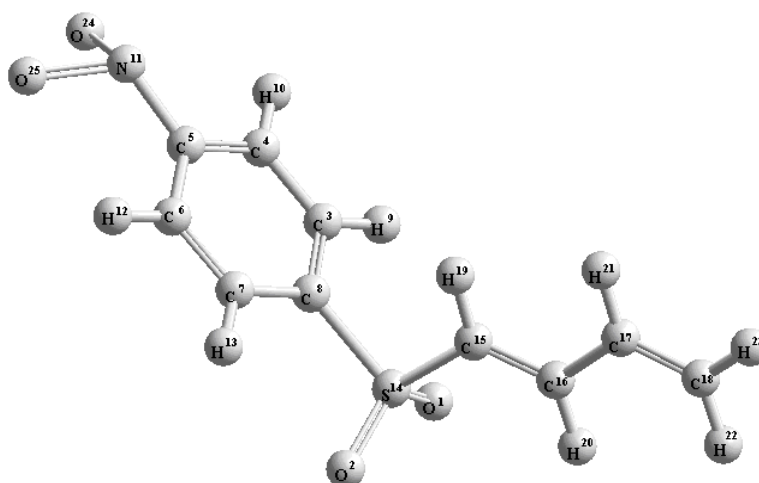
Теплота утворення, ккал/моль: 81.56497955

Дипольний момент, D: 4.894

Таблиця А.3

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадиєну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
S ¹⁴ – O ¹	1.4649	∠O ¹ S ¹⁴ C ⁸	109.564	O ¹	-0.832
S ¹⁴ – O ²	1.4656	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.517	O ²	-0.834
C ⁸ – C ³	1.3955	∠O ¹ S ¹⁴ C ¹⁵	109.938	C ³	0.012
C ³ – C ⁴	1.396	∠O ² C ¹⁵ S ¹⁴	110.137	C ⁴	-0.154
C ⁴ – C ⁵	1.3989	∠C ³ C ⁴ C ⁵	120.705	C ⁵	-0.027
C ⁵ – C ⁶	1.389	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	119.002	C ⁶	-0.122
C ⁶ – C ⁷	1.3914	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	120.42	C ⁷	0.006
C ⁷ – C ⁸	1.3957	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	120.793	C ⁸	-0.549
C ³ – H ⁹	1.101	∠C ⁷ C ⁸ C ³	119.023	H ⁹	0.133
O ²⁴ – N ¹⁰	1.4206	∠O ²⁴ N ¹⁰ O ²⁵	66.574	N ¹⁰	0.257
O ²⁵ – N ¹⁰	1.4493	∠O ²⁴ N ¹⁰ C ⁴	118.655	H ¹¹	0.119
N ¹⁰ – C ⁴	1.4545	∠O ²⁵ N ¹⁰ C ⁴	117.441	H ¹²	0.116
C ⁵ – H ¹¹	1.0972	∠N ¹⁰ C ⁴ C ³	120.938	H ¹³	0.129
C ⁶ – H ¹²	1.0958	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	125.292	S ¹⁴	2.288
C ⁷ – H ¹³	1.0997	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.114	C ¹⁵	-0.653
C ⁸ – S ¹⁴	1.7953	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.955	C ¹⁶	0.089
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.7613	∠S ¹⁴ C ¹⁵ H ¹⁹	116.576	C ¹⁷	-0.161
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3375	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.131	C ¹⁸	-0.086
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4565	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁵	120.09	H ¹⁹	0.141
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.3322	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.796	H ²⁰	0.103
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.0982	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.124	H ²¹	0.108
C ¹⁶ – H ²⁰	1.1006	∠C ¹⁸ C ¹⁷ H ²¹	120.921	H ²²	0.084
C ¹⁷ – H ²¹	1.0978	∠H ²² C ¹⁸ C ¹⁷	123.343	H ²³	0.082
C ¹⁸ – H ²²	1.0874	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.4	O ²⁴	-0.118
C ¹⁸ – H ²³	1.0861	∠H ²² C ¹⁸ H ²³	114.257	O ²⁵	-0.131



Загальна енергія, ккал/моль: -65433.71484

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2514.241943

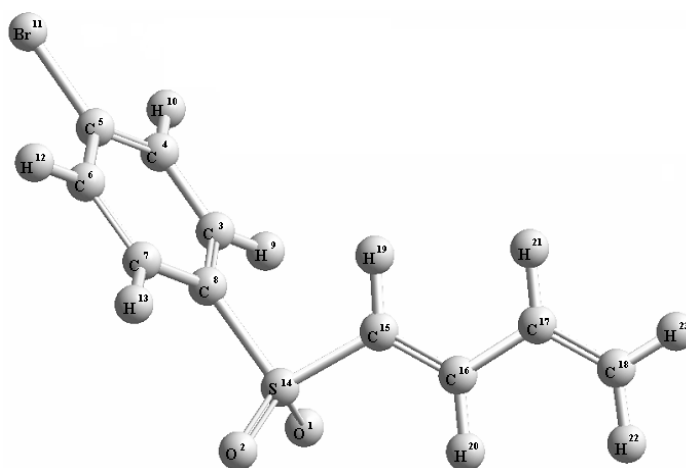
Теплота утворення, ккал/моль: 81.21194458

Дипольний момент, D: 4.636

Таблиця А.4

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
O ¹ – S ¹⁴	1.4661	∠O ¹ S ¹⁴ C ⁸	109.651	O ¹	-0.835
O ² – S ¹⁴	1.4661	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.928	O ²	-0.834
C ³ – C ⁴	1.3897	∠O ¹ S ¹⁴ C ¹⁵	109.933	C ³	0.006
C ⁴ – C ⁵	1.3972	∠O ² S ¹⁴ C ¹⁵	109.905	C ⁴	-0.112
C ⁵ – C ⁶	1.3975	∠C ³ C ⁴ C ⁵	119.278	C ⁵	-0.074
C ⁶ – C ⁷	1.3894	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	120.502	C ⁶	-0.111
C ⁷ – C ⁸	1.3964	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	119.257	C ⁷	0.004
C ⁸ – C ³	1.396	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	121.105	C ⁸	-0.552
C ³ – H ⁹	1.0994	∠C ⁷ C ⁸ C ³	118.759	H ⁹	0.126
C ⁴ – H ¹⁰	1.097	∠O ²⁴ N ¹¹ O ²⁵	66.8054	H ¹⁰	0.125
C ⁵ – N ¹¹	1.4524	∠O ²⁴ N ¹¹ C ⁵	118.621	N ¹¹	0.249
C ⁶ – H ¹²	1.097	∠O ²⁵ N ¹¹ C ⁵	118.751	H ¹²	0.125
C ⁷ – H ¹³	1.0997	∠N ¹¹ C ⁵ C ⁴	119.559	H ¹³	0.128
C ⁸ – S ¹⁴	1.7927	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	125.007	S ¹⁴	2.286
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.762	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.28	C ¹⁵	-0.650
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3375	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.933	C ¹⁶	0.087
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4564	∠S ¹⁴ C ¹⁵ H ¹⁹	116.66	C ¹⁷	-0.160
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.3323	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.333	C ¹⁸	-0.087
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.098	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁵	120.97	H ¹⁹	0.140
C ¹⁶ – H ²⁰	1.101	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.751	H ²⁰	0.104
C ¹⁷ – H ²¹	1.0978	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.175	H ²¹	0.108
C ¹⁸ – H ²²	1.0874	∠C ¹⁸ C ¹⁷ H ²¹	120.892	H ²²	0.084
C ¹⁸ – H ²³	1.0862	∠H ²² C ¹⁸ C ¹⁷	123.345	H ²³	0.082
N ¹¹ – O ²⁴	1.4327	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.436	O ²⁴	-0.119
N ¹¹ – O ²⁵	1.4312	∠H ²² C ¹⁸ H ²³	114.219	O ²⁵	-0.118



Загальна енергія, ккал/моль: -56452.13281

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2382.503174

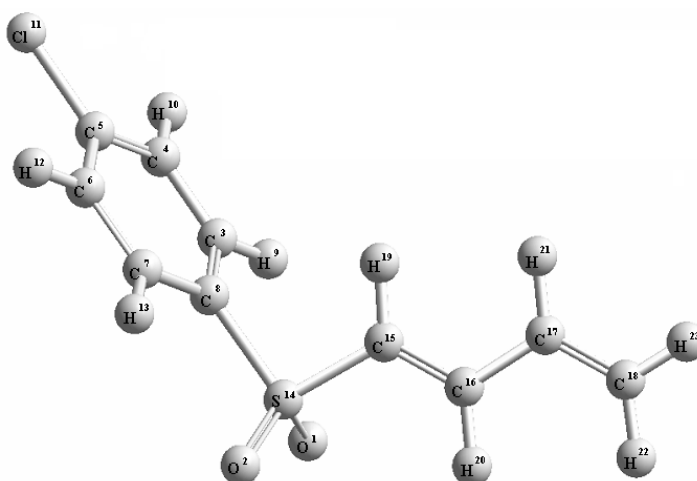
Теплота утворення, ккал/моль: 7.572704792

Дипольний момент, D: 4.835

Таблиця А.5

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*n*-бромофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
O ¹ – S ¹⁴	1.4671	∠O ² S ¹⁴ O ¹	117.169	O ¹	-0.834
O ² – S ¹⁴	1.4673	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.622	O ²	-0.835
C ³ – C ⁴	1.3919	∠O ¹ S ¹⁴ C ¹⁵	109.755	C ³	0.001
C ⁴ – C ⁵	1.3806	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.6225	C ⁴	-0.111
C ⁵ – C ⁶	1.3802	∠C ³ C ⁸ S ¹⁴	120.189	C ⁵	-0.070
C ⁶ – C ⁷	1.3924	∠C ⁸ C ³ C ⁴	120.676	C ⁶	-0.111
C ⁷ – C ⁸	1.3981	∠C ⁵ C ⁴ C ³	117.934	C ⁷	0.002
C ⁸ – C ³	1.3984	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	123.407	C ⁸	-0.554
C ³ – H ⁹	1.0991	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	117.968	H ⁹	0.124
C ⁴ – H ¹⁰	1.0952	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	120.633	H ¹⁰	0.130
C ⁵ – Br ¹¹	1.8666	∠C ⁷ C ⁸ C ³	119.376	Br ¹¹	0.013
C ⁶ – H ¹²	1.0952	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	125.031	H ¹²	0.130
C ⁷ – H ¹³	1.0993	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.251	H ¹³	0.128
C ⁸ – S ¹⁴	1.7909	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.823	S ¹⁴	2.282
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.7631	∠H ¹⁹ C ¹⁵ S ¹⁴	116.621	C ¹⁵	-0.648
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3372	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.348	C ¹⁶	0.084
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4564	∠C ¹⁵ C ¹⁶ H ²⁰	120.979	C ¹⁷	-0.158
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.3322	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.77	C ¹⁸	-0.089
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.098	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.174	H ¹⁹	0.140
C ¹⁶ – H ²⁰	1.1006	∠H ²¹ C ¹⁷ C ¹⁸	121.003	H ²⁰	0.104
C ¹⁷ – H ²¹	1.0977	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²²	123.258	H ²¹	0.108
C ¹⁸ – H ²²	1.0873	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.47	H ²²	0.084
C ¹⁸ – H ²³	1.0859	∠H ²³ C ¹⁸ H ²²	114.272	H ²³	0.081



Загальна енергія, ккал/моль: -55607.94531

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2399.530029

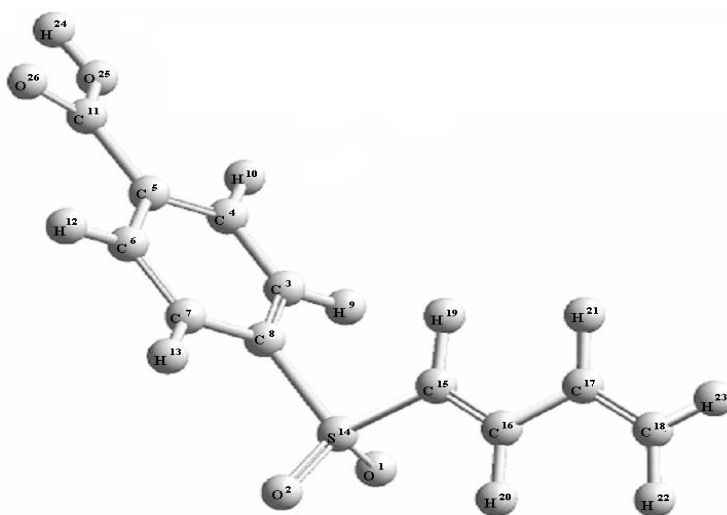
Теплота утворення, ккал/моль: -7.204041958

Дипольний момент, D: 4.937

Таблиця А.6

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*n*-хлорофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
O ¹ – S ¹⁴	1.4677	∠O ² S ¹⁴ O ¹	117.166	O ¹	-0.835
O ² – S ¹⁴	1.4679	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	9.720	O ²	-0.836
C ³ – C ⁴	1.3891	∠O ¹ S ¹⁴ C ¹⁵	109.729	C ³	0.008
C ⁴ – C ⁵	1.3929	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.7203	C ⁴	-0.134
C ⁵ – C ⁶	1.3928	∠C ³ C ⁸ S ¹⁴	120.475	C ⁵	-0.083
C ⁶ – C ⁷	1.3894	∠C ⁸ C ³ C ⁴	120.928	C ⁶	-0.134
C ⁷ – C ⁸	1.397	∠C ⁵ C ⁴ C ³	119.378	C ⁷	0.010
C ⁸ – C ³	1.3976	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	120.599	C ⁸	-0.562
C ³ – H ⁹	1.0989	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	119.424	H ⁹	0.123
C ⁴ – H ¹⁰	1.0958	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	120.886	H ¹⁰	0.124
C ⁵ – Cl ¹¹	1.681	∠C ⁷ C ⁸ C ³	118.778	Cl ¹¹	0.084
C ⁶ – H ¹²	1.0958	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	125.086	H ¹²	0.124
C ⁷ – H ¹³	1.0994	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.24	H ¹³	0.126
C ⁸ – S ¹⁴	1.7884	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.855	S ¹⁴	2.282
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.7637	∠H ¹⁹ C ¹⁵ S ¹⁴	116.561	C ¹⁵	-0.646
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3369	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.353	C ¹⁶	0.082
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4565	∠C ¹⁵ C ¹⁶ H ²⁰	121.039	C ¹⁷	-0.158
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.332	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.72	C ¹⁸	-0.091
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.0979	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.155	H ¹⁹	0.140
C ¹⁶ – H ²⁰	1.1004	∠H ²¹ C ¹⁷ C ¹⁸	120.99	H ²⁰	0.104
C ¹⁷ – H ²¹	1.0975	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²²	123.276	H ²¹	0.107
C ¹⁸ – H ²²	1.0873	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.487	H ²²	0.084
C ¹⁸ – H ²³	1.0859	∠H ²³ C ¹⁸ H ²²	114.237	H ²³	0.081



Загальна енергія, ккал/моль: -64945.90625

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2794.618896

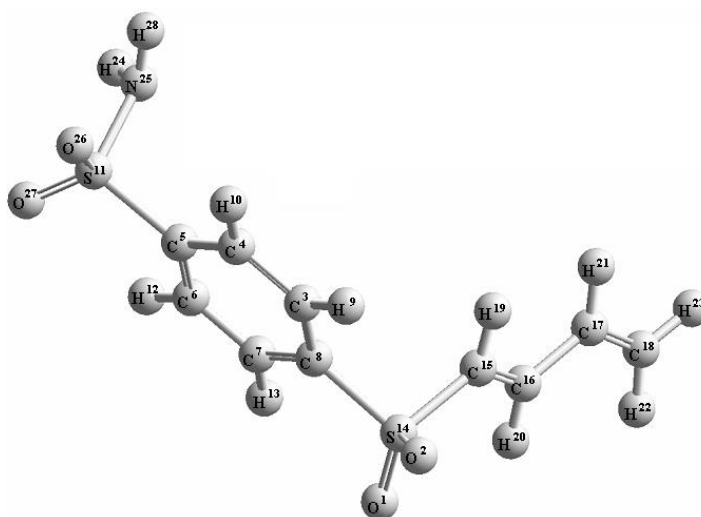
Теплота утворення, ккал/моль: -89.17282867

Дипольний момент, D: 4.618

Таблиця А.7

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*n*-карбоксіфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
O ¹ – S ¹⁴	1.4661	∠O ¹ S ¹⁴ O ²	117.335	O ¹	-0.832
O ² – S ¹⁴	1.4666	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	99.191	O ²	0.836
C ³ – C ⁴	1.3900	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	99.1915	C ³	-0.026
C ⁴ – C ⁵	1.3963	∠C ³ C ⁸ S ¹⁴	120.445	C ⁴	-0.073
C ⁵ – C ⁶	1.3965	∠C ⁸ C ³ C ⁴	121.036	C ⁵	-0.077
C ⁶ – C ⁷	1.3906	∠C ³ C ⁴ C ⁵	119.809	C ⁶	-0.074
C ⁷ – C ⁸	1.395	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	119.646	C ⁷	-0.020
C ⁸ – C ³	1.3958	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	119.983	C ⁸	-0.526
C ³ – H ⁹	1.0993	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	120.849	H ⁹	0.126
C ⁴ – H ¹⁰	1.097	∠C ⁷ C ⁸ C ³	118.676	H ¹⁰	0.127
H ²⁴ – O ²⁵	0.95254	∠H ²⁴ O ²⁵ C ¹¹	109.365	C ¹¹	0.424
O ²⁵ – C ¹¹	1.3547	∠O ²⁵ C ¹¹ O ²⁶	115.155	H ¹²	0.131
O ²⁶ – C ¹¹	1.2195	∠O ²⁵ C ¹¹ C ⁵	116.623	H ¹³	0.129
C ¹¹ – C ⁵	1.4845	∠C ¹¹ C ⁵ C ⁴	121.581	S ¹⁴	2.283
C ⁶ – H ¹²	1.0979	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	124.769	C ¹⁵	-0.649
C ⁷ – H ¹³	1.0995	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.4	C ¹⁶	0.085
C ⁸ – S ¹⁴	1.7948	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.805	C ¹⁷	-0.160
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.7615	∠H ¹⁹ C ¹⁵ S ¹⁴	116.804	C ¹⁸	-0.087
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3376	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.419	H ¹⁹	0.140
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4564	∠C ¹⁵ C ¹⁶ H ²⁰	120.912	H ²⁰	0.105
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.3324	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.688	H ²¹	0.108
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.0977	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.188	H ²²	0.084
C ¹⁶ – H ²⁰	1.101	∠H ²¹ C ¹⁷ C ¹⁸	121.007	H ²³	0.082
C ¹⁷ – H ²¹	1.0976	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²²	123.329	H ²⁴	0.231
C ¹⁸ – H ²²	1.0876	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.463	O ²⁵	-0.303
C ¹⁸ – H ²³	1.0862	∠H ²² C ¹⁸ H ²³	114.208	O ²⁶	-0.392



Загальна енергія, ккал/моль: -70585.57831

Енергія зв'язування, ккал/моль: -2832.520752

Теплота утворення, ккал/моль: -66.46284485

Дипольний момент, D: 7.458

Таблиця А.8

Довжини зв'язків, валентні кути, електронна густина і заряди на атомах 1-(*n*-сульфамойлфенілсульфоніл)-1,3-бутадієну, розраховані методом РМЗ КВ

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Назва валентного кута	Валентний кут, градуси	Символ і номер атома	Заряд на атомі
O ¹ – S ¹⁴	1.4665	∠O ¹ S ¹⁴ O ²	118.032	O ¹	-0.839
O ² – S ¹⁴	1.4642	∠C ⁸ S ¹⁴ O ¹	109.449	O ²	0.827
C ³ – C ⁴	1.3903	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.977	C ³	-0.037
C ⁴ – C ⁵	1.3959	∠C ⁸ S ¹⁴ C ¹⁵	98.9767	C ⁴	-0.026
C ⁵ – C ⁶	1.3954	∠C ³ C ⁸ S ¹⁴	120.565	C ⁵	-0.502
C ⁶ – C ⁷	1.3909	∠C ³ C ⁴ C ⁵	120.685	C ⁶	-0.026
C ⁷ – C ⁸	1.3943	∠C ⁴ C ⁵ C ⁶	118.485	C ⁷	-0.034
C ³ – C ⁸	1.395	∠C ⁵ C ⁶ C ⁷	120.751	C ⁸	-0.501
C ³ – H ⁹	1.0993	∠C ⁶ C ⁷ C ⁸	120.776	H ⁹	0.126
C ⁴ – H ¹⁰	1.0993	∠C ⁷ C ⁸ C ³	118.461	H ¹⁰	0.127
C ⁵ – S ¹¹	1.7842	∠C ⁸ C ³ C ⁴	120.842	S ¹¹	2.215
C ⁶ – H ¹²	1.0992	∠N ²⁵ S ¹¹ C ⁵	100.262	H ¹²	0.126
C ⁷ – H ¹³	1.0994	∠O ²⁶ S ¹¹ C ⁵	110.526	H ¹³	0.129
C ⁸ – S ¹⁴	1.8	∠S ¹⁴ C ¹⁵ C ¹⁶	125.561	S ¹⁴	2.286
S ¹⁴ – C ¹⁵	1.7577	∠C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷	122.316	C ¹⁵	-0.653
C ¹⁵ – C ¹⁶	1.3376	∠C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸	121.775	C ¹⁶	0.079
C ¹⁶ – C ¹⁷	1.4561	∠H ¹⁹ C ¹⁵ S ¹⁴	115.966	C ¹⁷	-0.161
C ¹⁷ – C ¹⁸	1.3324	∠H ¹⁹ C ¹⁵ C ¹⁶	118.439	C ¹⁸	-0.085
C ¹⁵ – H ¹⁹	1.0985	∠C ¹⁵ C ¹⁶ H ²⁰	120.746	H ¹⁹	0.142
C ¹⁶ – H ²⁰	1.1021	∠H ²⁰ C ¹⁶ C ¹⁷	116.937	H ²⁰	0.114
C ¹⁷ – H ²¹	1.0976	∠C ¹⁶ C ¹⁷ H ²¹	117.195	H ²¹	0.109
C ¹⁸ – H ²²	1.0874	∠H ²¹ C ¹⁷ C ¹⁸	121.027	H ²²	0.084
C ¹⁸ – H ²³	1.086	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²²	123.291	H ²³	0.082
S ¹¹ – O ²⁶	1.4602	∠C ¹⁷ C ¹⁸ H ²³	122.441	O ²⁶	-0.835
S ¹¹ – O ²⁷	1.4601	∠H ²² C ¹⁸ H ²³	114.267	O ²⁷	-0.834

Додаток Б

Гербістатна активність 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів

В лабораторії гербології кафедри землеробства та гербології Київського Національного аграрного університету проведені лабораторні дослідження з оцінки гербістатної активності 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутенів **1-18** (див. табл. Б.1) та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів **67-106** (див. табл. Б.2). Як об'єкт для лабораторних досліджень використовували насіння малорічних бур'янів плоскоухи звичайної (*Echinochloa crus galli* L.), щириці загнутої (*Amaranthus retroflexus* L.) та лободи білої (*Chenopodium album* L.), оскільки актуальна забур'яненість посівів сільськогосподарських культур виникає при наявності в ґрунті насінневих і вегетативних зачатків бур'янів.

Характерною особливістю 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів є присутність хлоралільної групи (-CH=CH-CH(R)-Cl). Алільний атом Хлору є достатньо активним і тому дані сполуки очевидно легко реагують з SH-сполуками типу глутатіону. Досліджувані речовини виявились досить активними гербістатами, які в концентрації 0,01-0,001 % викликають повну втрату схожості насіння бур'янів за рахунок відмирання їх зародку або переходу його в стан спокою. Наявність в ароматичному ядрі атомів Хлору, Броду нітро- та карбоксильної групи підсилює гербістатні властивості сульфоніловмісних сполук. Встановлено, що 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутени виявились більш активними гербістатами, що пояснюється значним підвищенням полярності зв'язку Карбон – алільний атом Хлору за рахунок ароматичного ядра, а як наслідок, підвищує його реакційну здатність.

За результатами досліджень гербістатної активності даних сполук, з метою пошуку ефективних гербістатів, зроблено висновок про доцільність вивчення в польових дослідах багатокomпонентних сумішей, які могли б діяти на більше число бур'янів різних видів.

Таблиця Б.1

Вплив 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів $\text{ArSO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{R})=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ на життєздатність насіння бур'янів у лабораторному досліді 2007 року

№ сполуки	R	Ar	Концентрація, %	Частка, %				Відхилення від контролю, %			
				Схоже	В екзогенному спокої	В ендогенному спокої	Мертве	Схоже	В екзогенному спокої	В ендогенному спокої	Мертве
2	H	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	0,1	0	43	3	54	-100	-11	-50	+100
6	H	<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	0,1	0	40	3	57	-100	-17	-50	+111
12	CH ₃	C ₆ H ₅	0,1	1	46	2	52	-100	-4	-67	+92
			0,01	1	35	7	57	-94	-27	+17	+111
14	CH ₃	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	0,1	0	33	0	67	-100	-31	-100	+148
15	CH ₃	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	0,1	1	46	49	4	-94	-4	+717	-85
Вода (контроль)				17	48	6	27	0	0	0	0

Таблиця Б.2

Вплив 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів $R^1C_6H_4SO_2CH=CH-CHCl-CH_2C_6H_4R^2$ на життєздатність насіння бур'янів у лабораторному досліді 2007 року

№ сполуки	R ¹	R ²	Концентрація, %	Частка, %				Відхилення від контролю, %			
				Схоже	В екзогенному спокої	В ендогенному спокої	Мертве	Схоже	В екзогенному спокої	В ендогенному спокої	Мертве
67	<i>n</i> -O ₂ N	H	0,001	0	33	6	61	-100	-31	0	+126
72	<i>m</i> -O ₂ N	H	0,1	0	33	5	62	-100	-31	-17	+130
73	<i>m</i> -O ₂ N	<i>n</i> -CH ₃	0,1	0	33	5	62	-100	-31	-17	+130
74	<i>m</i> -O ₂ N	<i>n</i> -Br	0,1	0	37	5	58	-100	-23	-17	+115
75	<i>m</i> -O ₂ N	<i>n</i> -Cl	0,1	0	37	5	58	-100	-23	-17	+115
81	<i>n</i> -HOOC	<i>n</i> -O ₂ N	0,1	0	37	5	58	-100	-23	-17	+115
			0,01	5	20	5	70	-721	-59	-17	+159
93	<i>n</i> -CH ₃ O	<i>n</i> -CH ₃	0,1	1	36	10	53	-94	-25	+67	+96
95	<i>n</i> -CH ₃ O	<i>n</i> -Cl	0,01	1	53	10	36	-94	+10	+67	+33
Вода (контроль)				17	48	6	27	0	0	0	0

Таблиця Б.2
(Продовження)

Вплив 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів $R^1C_6H_4SO_2CH=CH-CHCl-CH_2C_6H_4R^2$ на життєздатність насіння бур'янів у лабораторному досліді 2007 року

№ сполуки	R ¹	R ²	Концентрація, %	Частка, %				Відхилення від контролю, %			
				Схоже	В екзогенному спокої	В ендогенному спокої	Мертве	Схоже	В екзогенному спокої	В ендогенному спокої	Мертве
97	<i>n</i> -Cl	H	0,1	0	36	10	54	-100	-25	+67	+100
98	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -CH ₃	0,1	0	40	5	55	-100	-17	-17	+104
			0,01	1	40	6	53	-94	-17	0	+96
101	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -O ₂ N	0,01	1	10	0	89	-90	-80	-100	+229
103	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -CH ₃	0,01	1	40	5	54	-94	-17	-17	+104
104	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -Br	0,1	2	40	6	52	-89	-17	0	+92
105	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -Cl	0,1	0	40	5	55	-100	-17	-17	+104
106	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -O ₂ N	0,1	0	40	8	52	-100	-17	+33	+92
Вода (контроль)				17	48	6	27	0	0	0	0