

Присвячується пам'яті  
професора А.В. Домбровського

УД 547.544+547.538+547.556.7

**В.М.Найдан, Г.Д. Найдан,  
В.В.Смалиус, О.Ю. Фесак**

**ВЗАЄМОДІЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК  
З СОЛЯМИ АРИЛДІАЗОНІЇ В ПРИСУТНОСТІ  
НЕЙТРАЛЬНИХ НУКЛЕОФІЛІВ**

Черкаський національний університет  
ім. Б.Хмельницького  
Україна, 18000, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

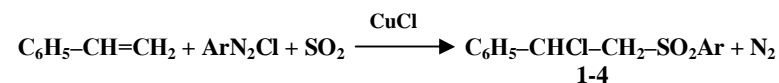
*Зроблений літературний огляд реакцій ненасичених сполук з ароматичними солями діазонію в присутності нейтральних нуклеофілів – оксиду сульфуру (IV), оксиду карбону (II), трифенілфосфіну і триетилфосфіту.*

*Сделан литературный обзор реакций непредельных соединений с ароматическими солями диазония в присутствии нейтральных нуклеофилов – оксида серы (IV), оксида карбона (II), трифенилфосфина и триэтилфосфита.*

*The view of literature about reactions unsaturated compounds with aromatic salt diazonium in presence p-nucleophylic – oxide sulfur (IV), oxide carbon (II), triphenylphosphine and triethylphosphite.*

**Ключові слова:** ненасичені сполуки, солі арилдіазонію, хлорарилсульфонування, бромарилсульфонування, роданоарилсульфонування, О,О-діетилдитіофосфатоарилсульфонування, ксантатоарилсульфонування, гідроксіарилсульфонування, гідрогенарилсульфонування, аніонарилсульфонування, арилкарбонілювання, хлорарилфосфорилювання, нейтральні нуклеофіли, оксид сульфуру (IV), оксид карбону (II), трифенілфосфін, триетилфосфіт.

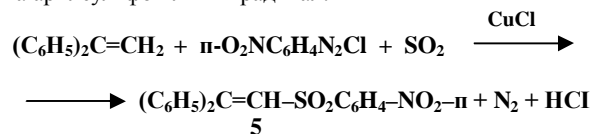
Ненасичені сполуки в насиченому нейтральним нуклеофілом оксидом сірки (IV) оцтово-ацетоновому розчині, як вперше було встановлено Найданом В.М. з співробітниками [1-4], легко вступають в реакцію з хлоридами арилдіазонію і утворюють продукти приєднання арилсульфонільних радикалів і атомів хлору до подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку. Так, стирол [1,3] в цих умовах утворює 1-хлор-1-феніл-2-арилсульфонілетани **1-4** з виходами 63-70%:



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1**; 69%), p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**; 70%), p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3**; 68%),  
p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4**; 63%)

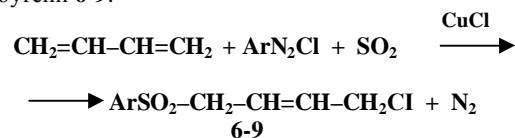
Таке приєднання до ненасичених сполук запропоновано [3] називати реакціями хлорарилсульфонування.

Несиметричний дифенілетилен [5, 6] в аналогічних умовах з хлоридом п-нітрофенілдіазонію утворює з виходом 65% 1,1-дифеніл-2-(п-нітрофенілсульфоніл)етен **5** – продукт заміщення атома водню вінільної групи на арилсульфонільний радикал:



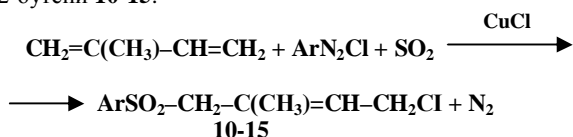
Таку взаємодію було названо арилсульфонуванням ненасичених сполук [5, 6].

В реакцію хлорарилсульфонування вступають також спряжені дієни. Бутадієн [4] в процесі хлорарилсульфонування утворює 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени **6-9**:



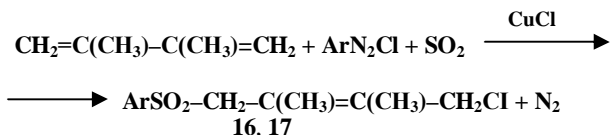
Ar = p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6**; 69%), o-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**7**; 54%); m-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8**; 67%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**9**; 73%)

Ізопрен [4] в аналогічних умовах утворює 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени **10-15**:



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**10**; 68%), p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**11**; 54%), p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**12**; 52%), o-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13**; 41%), m-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**14**; 59%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**15**; 76%)

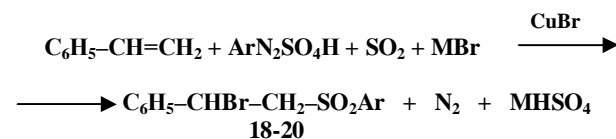
2,3-Диметил-1,3-бутадієн [4] в тих же умовах утворює 1-арилсульфоніл-2,3-диметил-4-хлор-2-бутени **16, 17**:



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**16**; 68%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**17**; 75%)

Стирол, бутадієн, ізопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадієн в насиченому оксидом сірки (IV) оцтово-ацетоному розчині активно реагують також із сульфатами арилдіазонію, якщо в реакційній суміші присутні бромідний, роданідний, O,O-діетилдитіофосфатний або ксантатний аніони. Так, стирол

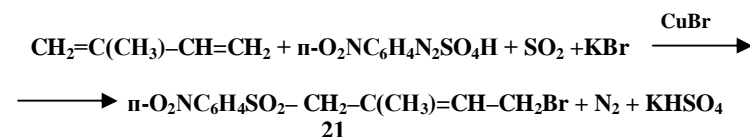
[3] в присутності оксиду сірки (IV) і аніонів брому з сульфатами арилдіазонію утворює 1-бром-1-феніл-2-арилсульфонілетани **18-20**:



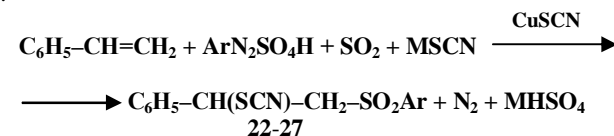
Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**18**; 69%), p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**19**; 56%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**20**; 59%); M = K, Na

Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і атомів брому запропоновано [3] називати реакцією бромарилсульфонування.

Ізопрен [4] з сульфатом п-нітрофенілдіазонію в умовах бромарилсульфонування утворює 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-2-метил-4-бром-2-бутен **21** з виходом 81%:



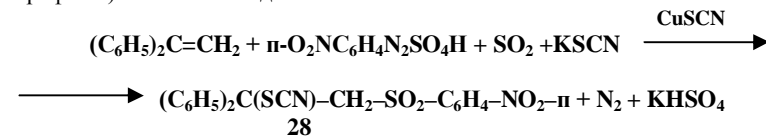
Стирол [2] з сульфатами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і роданідних аніонів утворює 1-родано-1-феніл-2-арилсульфонілетани **22-27**:



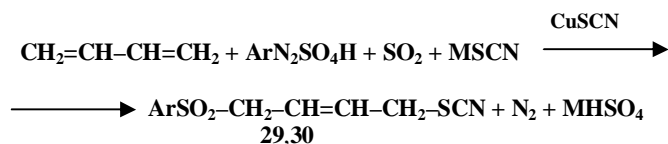
Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**22**; 53%), p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**23**; 66%), p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**24**; 69%), o-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**25**; 40%), m-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**26**; 58%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**27**; 58%)  
M = NH<sub>4</sub>, K, Na

Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і роданогруп запропоновано [2, 3] називати реакцією роданоарилсульфонування.

Несиметричний дифенілетилен [5, 6] з сульфатом п-нітрофенілдіазонію при роданоарилсульфонуванні утворює 1-родано-1,1-дифеніл-2-(п-нітрофеніл)етан **28** з виходом 47%:

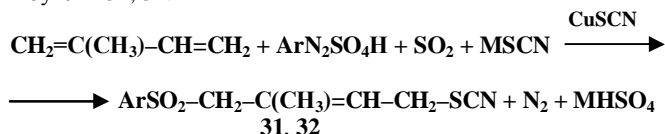


Бутадієн [4] з сульфатами арилдіазонію в аналогічних умовах утворює 1-арилсульфоніл-4-родано-2-бутени **29,30**:



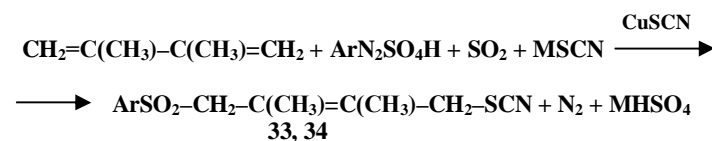
Ar = p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**29**; 61%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**30**; 77%)  
M = NH<sub>4</sub>, K, Na

Ізопрен [4] в цих же умовах утворює 1-арилсульфоніл-2-метил-4-родано-2-бутени **31, 32**:



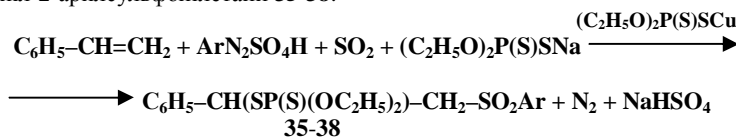
Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**31**; 60%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**32**; 58%)  
M = NH<sub>4</sub>, K, Na

2,3-Диметил-1,3-бутадиєн [4] при роданоарилсульфонуванні утворює 1-арилсульфоніл-2,3-диметил-4-родано-2-бутени **33, 34**:



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**33**; 72%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**34**; 80%)  
M = NH<sub>4</sub>, K, Na

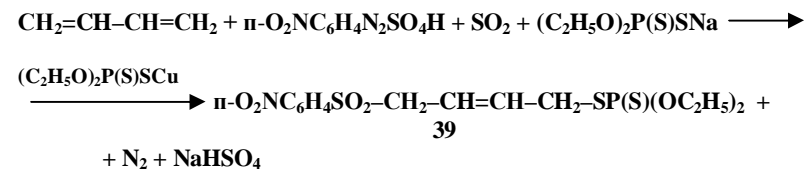
Стирол [3] з сульфатами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і О,О-діетилдітіофосфатних аніонів утворює 1-(О,О-діетилдітіофосфато)-1-феніл-2-арилсульфонілетани **35-38**:



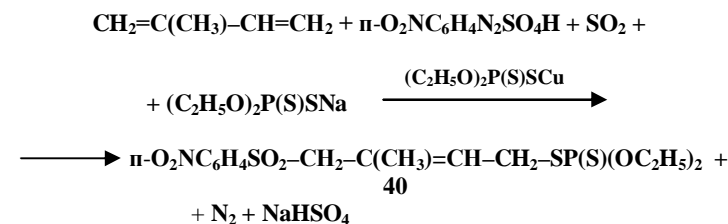
Ar = p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**35**; 58%), o-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**36**; 28%), m-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**37**; 40%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**38**; 44%)

Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і О,О-діетилдітіофосфатних груп запропоновано [3] називати реакцією О,О-діетилдітіофосфатоарилсульфонування.

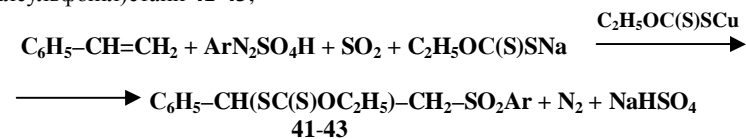
Бутадиєн [4] при О,О-діетилдітіофосфатоарилсульфонуванні з сульфатом п-нітрофенілдіазонію утворює 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-4-(О,О-діетилдітіофосфато)-2-бутен **39** з виходом 40%:



Ізопрен [4] в аналогічних умовах утворює 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-2-метил-4-(О,О-діетилдітіофосфато)-2-бутен **40** з виходом 42%:



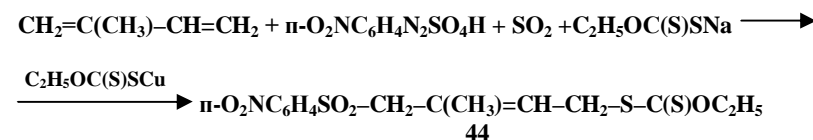
Стирол [3] з сульфатами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і ксантатних аніонів утворює 1-(О-етилдітіокарбонато)-1-феніл-2-(арилсульфоніл)етани **41-43**:



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**41**; 81%), p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**42**; 62%), p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**43**; 45%)

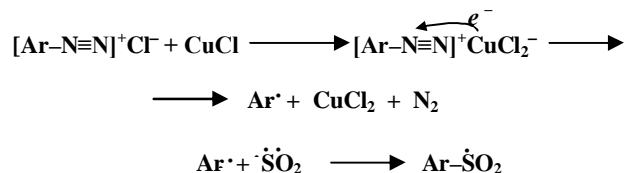
Приєднання до ненасичених сполук арилсульфонільних радикалів і ксантатних аніонів запропоновано [3] називати реакцією ксантатаарилсульфонування.

Ізопрен [4] з сульфатом п-нітрофенілдіазонію при ксантатаарилсульфонуванні утворює 2-метил-1-(п-нітрофенілсульфоніл)-4-(О-етилдітіокарбонато)-2-бутен **44** з виходом 53%:

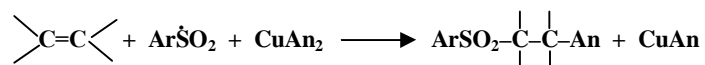


Отже, стирол, бутадиєн, ізопрен, 2,3-диметилбутадиєн-1,3 в присутності такого нейтрального нуклефілу як оксид сірки (IV) взаємодіють з солями арилдіазонію і приєднують до подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку арилсульфонільні радикали і хлоридні, бромідні, роданідні, О,О-діетилдітіофосфатні, ксантатні аніони, якщо вони знаходяться в реакційній суміші. Таке приєднання назвали [3, 4] аніон-арилсульфонуванням ненасичених сполук.

Утворення арилсульфонільних радикалів при взаємодії ненасичених сполук з солями арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) проходить, напевне, в результаті взаємодії ароматичних радикалів, які генеруються із солей арендіазонію під дією хлориду міді (I) [2, 7], з оксидом сірки (IV), атом сірки якого має вільну незайняту електронну пару [9]:



Арилсульфонільні радикали в присутності аніїдних сполук міді взаємодіють в дальнішому з ненасиченою сполукою і утворюють продукти аніонарилсульфонування:

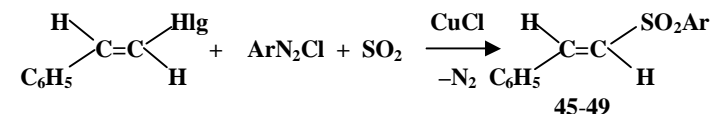


An = Cl, Br, SCN, SP(S)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, SC(S)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Введення в реакційну суміш таких інгібіторів радикальних реакцій, як сірка, гідрокінон знижують вихід продуктів аніонарилсульфонування в незначній мірі [3,4]. Це дає можливість припустити, що арилсульфонільні радикали утворюють з іонами міді "радикальний комплекс" [10], який в дальнішому реагує з ненасиченою сполукою аналогічно взаємодії арилсульфогалогенідів з ненасиченими сполуками [11-14].

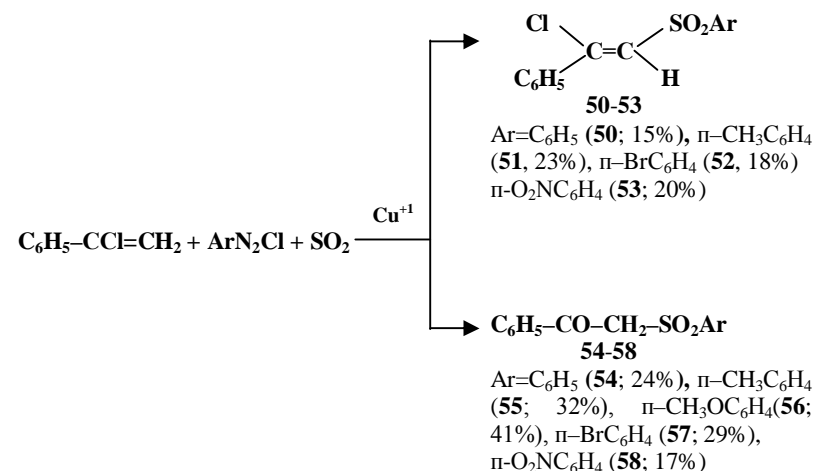
В реакціях з ненасиченими сполуками арилсульфонільні радикали виявились менш активними в порівнянні з ароматичними радикалами, що зумовлено зменшенням під впливом сульфонільних атомів кисню електронної густини на атомі сірки, який несе неспарений електрон. Тому ненасичені сполуки, в яких електронна густина подвійного зв'язку зменшена під впливом замісника (хлористий вініл, хлористий вініліден, вінілфеніловий етер, акрилонітрил, акриламід, метилметакрилат), в реакції аніонарилсульфонування не вступають, хоч в реакції аніонарилювання дані ненасичені сполуки вступають досить активно [7, 8].

В роботі [15] вивчена взаємодія α- і β-галогенстиролів з хлоридами арилдіазонію в присутності оксиду сірки (IV) і встановлено, що β-хлор- і β-бромстироли в умовах хлорарилсульфонування ненасичених сполук утворюють з невисокими виходами транс-стириларилсульфони **45-49** – продукти заміщення атома галогену на арилсульфонільну групу:



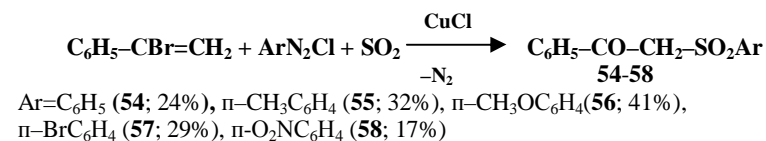
Hlg=Cl, Br; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**45**; 10%), п-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**46**, 12%), п-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**47**, 6%), п-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**48**, 10%), п-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**7**; 74%)

α-Хлорстирол [15] в ацетоновому розчині взаємодіє з хлоридами арилдіазонію в присутності SO<sub>2</sub> в двох напрямках: з утворенням α-хлорстириларилсульфонів **50-53** і α-арилсульфонілацетофенонів **54-58**:



На співвідношення продуктів **50-53** і **54-58** впливає природа розчинника [15]: в середовищі вода-ацетон, 1:2, утворюються, в основному, сульфи **50-53**, а в середовищі вода-ацетон-оцтова кислота, 1:1:1, одержані, переважно, сульфи **54-58**. Введення в пара-положення солі арилдіазонію електроннодонорного замісника, також сприяє утворенню сульфона **56**.

Взаємодія α-бромстиролу [15] з хлоридами арилдіазонію в присутності SO<sub>2</sub> приводить до утворення сульфонів **54-58** незалежно від природи розчинника, в якому проводиться реакція:



Вважають [15], що утворення сульфонів **50-53** і сульфонів **54-58** відбувається за катіон-радикальним механізмом.

2-Фенілпропен [16] в умовах хлорарилсульфонування ненасичених сполук реагує з хлоридами арилдіазонію з утворенням 1-арилсульфоніл-2-



Отже, взаємодія ненасичених сполук з солями арилдіазонію в умовах купрокаталізу в присутності таких нейтральних нуклеофілів як SO<sub>2</sub>, CO, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P є перспективними методами синтезу різноманітних сульфуровмісних, оксовмісних і фосфоровмісних жирно-ароматичних сполук.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. // ЖОХ. 1978. Т. 14. Вып. 12. С.2622.
2. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Домбровський А.В. // ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 8. С.1829.
3. Найдан В.М., Найдан Г.Д. // ЖОХ. 1980. Т. 50. Вып. 11. С.2611.
4. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Дроздова С.Г., Мусиенко В.М. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 2. С.391.
5. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Пасічник В.В. // Наукова конференція "Проблеми органічного синтезу". Тези доповідей. Львів. Видавництво Львівського державного університету. 1994. С.48.
6. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Пасічник В.В., // XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків. 1995. С.461.
7. Домбровский А.В. // Усп. хим. 1984. Т.53. Вып. 10. С. 1625.
8. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Усп. хим. 1994. Т.63. Вып. 3. С. 269.
9. Вейганд-Хильгетаг. //Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С 601.
10. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1978. Т.48. Вып.5. С.1140.
11. Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. // 1964. №12. P.4962.
12. Стадничук М.Д., Крюкова Т.Б., Петров А.А. // ЖОХ. 1975. Т.45. Вып.4. С.838.
13. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1973. Т.43. Вып.5. С.1200.
14. Танасков М.М., Стадничук М.Д. // ЖОХ. 1975. Т.45. Вып.4. С.843.
15. Обушак Н.Д., Билая Е.Е., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 1991. Т.27. Вып. 1. С.2372.
16. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 1999. Т.35. Вып. 4. С.655.
17. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Бучинский А.М., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 2004. Т.74. Вып. 2. С.218.
18. Біла Є.Є., Ганущак М.І. // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів. Видавництво національного університету "Львівська політехніка". 2001. С.407.
19. Біла Є.Є., Ганущак М.І., Обушак М.Д., Бубес О.Й., Сашук В.М. // Українська конференція "Домбровські хімічні читання 2005". Тези доповідей. Чернівці. "Рута". 2005. С.53.

Присвячується пам'яті  
професора А.В. Домбровського

УДК 547.538 + 547.315.2 + 547.557

Найдан В.М., Найдан Г.Д.,  
Смалиус В.В., Найдан О.В.

## ВЗАЄМОДІЯ АКРИЛОНІТРИЛУ, СТИРОЛУ, БУТАДІЄНУ І ІЗОПРЕНУ З ТРИЗАМЩЕНИМИ ЖИРНО-АРОМАТИЧНИМИ ТРИАЗЕНАМИ

Черкаський національний університет імені Б.Хмельницького  
Україна, 18031, м.Черкаси, бульвар Шевченка, 81

*Акрилонітрил в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) і соляної кислоти взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами і утворює нітрили  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -арилпропіонових кислот. Стирол, бутадієн, ізопрен в присутності оксиду сірки (IV) в аналогічних умовах в оцтово-ацетоновому розчині утворюють відповідно 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретани, 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени, 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени.*

*Акрилонітрил в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді (I) або хлориду міді (II) і соляної кислоти взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами і утворює нітрили  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -арилпропіонових кислот. Стирол, бутадієн, ізопрен в присутності оксиду сірки (IV) в аналогічних умовах в оцтово-ацетоновому розчині утворюють відповідно 1-арилсульфоніл-2-феніл-2-хлоретани, 1-арилсульфоніл-4-хлор-2-бутени і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлор-2-бутени.*

*Acrylonitrile in the acetic solution at the presence chloride of copper (I) or chloride of copper (II) and hydrochloric acid reaction with 1-aryl-3,3-dimethyl-1-triazenes and derivatives nitriles  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -arylpropionic acid. Styrene, butadiene, isoprene in the analogous conditions at the presence of oxide sulfur (IV) in the water-acetic solution properly 1-arylsulphonyl-2-phenyl-2-chloroethanes, 1-arylsulphonyl-4-chloro-2-butenes and 1-arylsulphonyl-2-methyl-4-chloro-2-butenes.*

Відомо [1-6], що ненасичені сполуки в ацетоновому розчині в присутності хлориду міді(I) або хлориду міді(II) вступають в реакцію з хлоридами арилдіазонію з утворенням продуктів хлорарилування. В продовження цих досліджень нами встановлено, що акрилонітрил в аналогічних умовах взаємодіє з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами при наявності в реакційній суміші соляної кислоти. В процесі реакції виділяється азот триазенної групи, а до подвійного зв'язку даної ненасиченої сполуки приєднуються арильні радикали та атоми хлору і утворюються продукти хлорарилування – нітрили  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -арилпропіонових кислот (Ia-г) (таблиця 1).