

УДК 547.1'1

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА (III)

О. А. Гусельникова

Томский политехнический университет

E-mail: guselnikova@tpu.ru

Исследована реакция термического разложения 4-нитробензолдиазаний тозилата в среде тетрагидрофурана, диметилсульфоксида, диметилформамида в присутствии ацетилацетоната железа (III). Показано, что добавление катализатора значительно увеличивает реакционную способность 4-нитробензолдиазаний тозилата. Впервые разработан метод арилирования стирола в тетрагидрофуране с использованием 4-нитробензолдиазаний тозилата при катализе ацетилацетонатом железа (III).

Ключевые слова:

Аренддиазаний тозилаты, термическое разложение, железо-катализируемые реакции, арилирование.

Одним из наиболее реакционноспособных классов органических соединений являются ароматические соли диазония, которые способны вступать в широчайший круг реакций различного типа и являются перспективными реагентами [1]. В настоящее время совершенствуются методы синтеза диазониевых солей и открываются их новые химические и физические свойства [2, 3].

Одним из ярких и наиболее перспективных представителей аренддиазониевых солей являются недавно открытые аренддиазаний тозилаты, отличающиеся рядом ценных свойств. Аренддиазаний тозилаты обладают хорошей растворимостью в воде, в органических растворителях, высокой стабильностью при хранении и способны вступать в широкий круг реакций различного типа [4].

Одним из основных трендов современной органической химии является разработка новых методов образования С-С связи. Стоит отметить, что данная реакция занимает центральное место в органическом синтезе, являясь важным инструментом при получении широчайшего круга ценных веществ: лекарственных препаратов, биологически активных веществ, красителей, полимеров и других незаменимых соединений. Традиционно данные процессы катализируются палладием и его соединениями (хлорид, ацетат, дибензилиденацетонат) [5]. В целом соли диазония показывают себя более активными субстратами для Pd-катализируемых превращений, чем традиционные галогениды, трифлаты, тозилаты [6]. Ввиду высокой активности диазониевых солей в данном типе реакций, исследование реакционной способности данной группы реагентов представляется особенно важными. Тем менее широкое распространение Pd-катализаторов существенно сдерживается их высокой стоимостью. Из литературы известно, что роль Pd в подобных процессах могут играть и другие переходные металлы и их соединения [7], в силу чего актуальным направлением является поиск дешевых и высокоактивных каталитических систем на основе других переходных металлов, в то же время известно лишь ограниченное количество подобных примеров [8].

Актуальной заменой Pd в ряде реакций может выступать железо в различных степенях окисления [9].

Таким образом, целью данной работы являлось изучение превращений аренддиазаний тозилатов в присутствии соединений железа в различных растворителях для замены палладия соединениями железа.

Экспериментальная часть

Растворители диметилформамид использовали марки «х.ч.» и очищали по известным методикам [10], диметилсульфоксид использовался без дополнительной очистки. Коммерчески доступный стирол подвергали очистке по методу [10]. Использовали р-TsOH·H₂O марки «х.ч.», трет-бутилнитрит 96 % «Aldrich», 4-нитроанилин марки «х.ч.», β-нафтол марки «ч» использовали без дополнительной очистки. Ацетилацетонат железа (III) получали по методике [11]. 4-нитробензолдиазаний тозилат был получен по методике [4].

Хромато-масс-спектры 4-нитростильбена регистрировали на газовом хроматографе Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C в режиме ионизации электронным ударом (70 эВ).

Методика эксперимента

Разложение 4-нитробензолдиазаний тозилата в различных растворителях

0,31 г (1 ммоль) 4-нитробензолдиазаний тозилата растворяли в 7 мл растворителя (тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамид) и нагревали до температуры кипения (66, 189, 153 °C соответственно). Конец реакции определяли методом тонкослойной хроматографии (элюент гексан: этилацетат, 3:2). Содержание продуктов определялось методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

Масс-спектры продуктов реакции:

4-нитробензол (1) MS m/z 51, 65, 77, 93, 123 (M+);
4-нитрофенол (4) MS m/z 39, 53, 65, 81, 93, 109, 139 (+M);

4-нитрофенил 4-метилбензосульфат (5) MS m/z 65, 91, 155, 293 (+M);

1-(метилсульфонил)-4-нитробензол (6) MS m/z 50, 76, 140, 170, 185(+M).

Разложение 4-нитробензолдiazоний тозилата в присутствии ацетилацетоната железа (III) в различных растворителях

0,31 г (1 ммоль) 4-нитробензолдiazоний тозилата растворяли в 7 мл растворителя (тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамид) и нагревали до температуры кипения соответственно 66, 189, 153 °С, затем добавляли от 5 до 10 мольных процента Fe(асас)₃. Конец реакции определяли методом тонкослойной хроматографии (элюент гексан: этилацетат, 3:2). Содержание продуктов определялось методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии.

Масс-спектры продуктов реакции:

1-бутокси-2-(4-нитрофенил) диазен (2) MS m/z 57, 91, 137, 165, 180, 205, 223 (+M);

3,3-диметил-1-(4-нитрофенил) триаз-1-ен (3) MS m/z 76, 92, 122, 150, 194 (M+);

3-(2-(4-нитрофенил) гидразоно) пентан-2,4-дион (7) MS m/z 52, 64, 92, 105, 122, 137, 216, 249 (+M).

Арилирование стирола с использованием 4-нитроарендiazоний тозилата в присутствии ацетилацетоната железа (III)

0,31 г (1 ммоль) 4-нитроарендiazоний тозилата растворяли в 10–15 мл тетрагидрофуране (ТГФ). Затем прибавляли (1,2 ммоль) 0,14 мл стирола и Fe(асас)₃ 8 мол. % от соли диазония и нагревали реакционную массу до температуры кипения, и выдерживали в течение 60 минут. Конец реакции определяли методом тонкослойной хроматографии (элюент бензол: этанол, 9:1). Содержание продуктов определялось методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии. 4-нитростильбен выделялся методом флеш-хроматографии на колонке 15×1 см, сорбент Silicagel L (40/100μ), элюент гексан: этилацетат; 10:1.

(E)-4-нитростильбен (7). Выход 45 %, T_{пл.} 154 °С (лит. 155 °С).

MS m/z 76, 89, 152, 178, 225(M+).

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), м.д. 7.13 (д, 1H, J=13,5 Гц), 7.24 (с, 1H), 7.30–7.43 (м, 3H), 7.54–7.57 (м, 2H), 7.61–7.64 (м, 2H), 8.20–8.23 (м, 2H); ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) м.д. 124,08, 126,20, 126,80, 126,97, 128,80, 128,84, 133,25, 136,11, 143,79, 146,69.

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице.

В таблице показано, что качественный и количественный состав продуктов реакции зависит от условий проведения процесса. Так, добавление даже 8 мол. % Fe(асас)₃ к раствору 4-нитробензолдiazоний тозилата в тетрагидрофуране приводит к

существенному изменению состава продуктов реакции. Неожиданным является образование продукта взаимодействия с растворителем, проходящее с раскрытием тетрагидрофуранового цикла. Подобная картина наблюдается при проведении реакции в диметилформамиде, добавление Fe(асас)₃ приводит к расщеплению связи C–N в структуре диметилформамида и образованию E-((N, N-диметил)амино)-(4-нитрофенил) диазена **3**.

Таблица. Состав продуктов термического разложения 4-нитробензолдiazоний тозилата

Условия реакции	Температура, °С	Время реакции, мин	Содержание продуктов реакции
ТГФ	66	20	
ТГФ+ 8 мол. % Fe(асас) ₃	66	30	
ДМФА	153	20	
ДМФА+ 8 мол. % Fe(асас) ₃	153	20	
ДМСО	189	30	
ДМСО+ 8 мол. % Fe(асас) ₃	189	20	

Использование более полярного растворителя, диметилсульфоксида, приводило к резкому снижению селективности процесса. При кипячении раствора 4-нитробензолдiazоний тозилата в диметилсульфоксиде без катализатора были обнаружены продукты нуклеофильного замещения, такие как фенол **4**, 1-(метилсульфонил)-4-нитробензол **6**, 4-нитрофенил-4-метилбензосульфат **5**. Образование сульфоксида **4** является следствием взаимодействия 4-нитробензолдiazония тозилата с диметилсульфоксидом. Добавление катализатора в раствор диметилсульфоксида сильно изменяло состав продуктов реакции: появлялись продукты

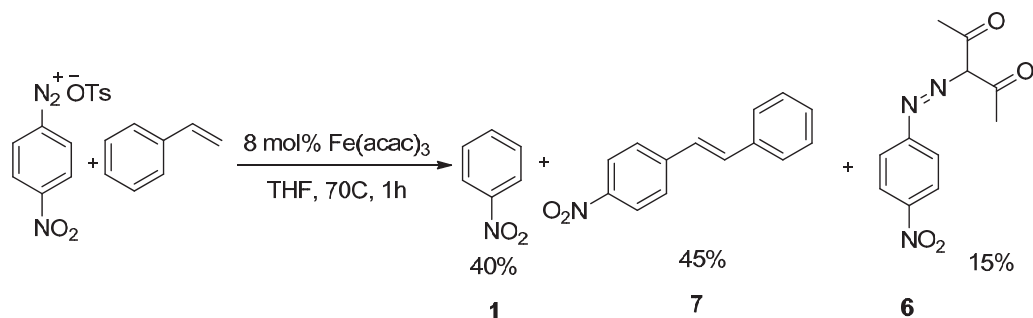


Схема. Арилирование стирола с использованием 4-нитробензолдiazоний тозилата

взаимодействия 4-нитробензолдiazоний тозилата с катализатором, кроме того, мы не обнаруживали продукты нуклеофильного замещения.

Стоит заметить, что разложение 4-нитробензолдiazоний тозилата в тетрагидрофуране протекает с минимальным образованием продукта взаимодействия соли diazonия с растворителем, что позволило нам предположить, что тетрагидрофур наиболее пригоден для проведения реакции арилирования стирола. Было проведено термическое разложение 4-нитробензолдiazоний тозилата в присутствии эквимолекулярных количеств стирола по схеме.

В работе показано, что 4-нитробензолдiazоний тозилат арилирует стирол с образованием соответствующего стильбена с 45 % выходом. Варьирование количеством катализатора не приводило к уве-

личению выхода. Разработанный метод арилирования является первым примером реакции C-C сочетания diaзониевых солей со стиролом, катализируемой соединениями железа.

Выводы

1. Показано, что проведение термического разложения 4-нитробензолдiazоний тозилата в присутствии железа существенно изменяет ход реакции в отличие от проведения реакции в чистом растворителе.
2. Разработан метод арилирования стирола с использованием 4-нитробензолдiazоний тозилата, катализируемый соединениями железа.

Работа была выполнена при поддержке Гранта РФФИ мол_а № 12-03-31594\12, Грант РФФИ р_сибирь_а № 13-03-98009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mo F., Dong G., Zhong Y. Recent applications of arenediazonium salts in organic synthesis // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – V. 11. – P. 1582–1591.
2. Colas C., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates – *Synthetic Applications* // *Eur. Journal Org. Chem.* – 1999. – № 6. – P. 1357–1366.
3. Mahouche-Chergui S., Gam-Derouich S. Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – № 40. – P. 4143–4166.
4. Filimonov V., Trusova M., Postnikov P. et al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability // *Org. Lett.* – 2008. – V. 18. – № 10. – P. 3961–3964.
5. Kabalka G., Dong G., Venkataiah B. Investigation of the behavior of arenediazonium salts with olefins in BmimPF_6 // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – № 13. – P. 2775–2777.
6. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 4622–4643.
7. Chowdhury R.R., Crane A.K. et al. Iron (III) amine-bis (phenolate) complexes as catalysts for the coupling of alkyl halides with aryl Grignard reagents // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 94–96.
8. Furstner A., De Souza D., et al. Total syntheses of the actin binding macrolides latrunculin A, B, C, M, S and 16-*epi*-latrunculin B // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 115–134.
9. Sheery D., Furstner A. The promise challenge of iron-catalyzed cross coupling // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – № 11. – P. 1500–1511.
10. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals. 5th ed. – L.: Elsevier Science, 2003. – 609 p.
11. Chaudhuri M.K., Ghosh S.K. Notes. Novel synthesis of tris (acetylacetonato) iron (III) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1983. – № 5. – P. 839–840.

Поступила 27.05.2013 г.

THERMAL DECOMPOSITION OF ARENEDIAZONIUM TOSYLATES WITH IRON ACETYLACETONATES (III)

O.A. Guselnikova

Tomsk Polytechnic University

The reaction of thermal decomposition of 4-nitrobenzenediazonium tosylate in tetrahydrofuran, dimethylsulfoxide and dimethylformamide medium with iron acetylacetonates (III) has been studied. It was shown that catalyst addition increases considerably the reactivity of 4-nitrobenzenediazonium tosylate. The authors are first to develop the method of styrene arylation in tetrahydrofuran with 4-nitrobenzenediazonium tosylate at catalysis with iron acetylacetonates.

Key words:

Arenediazonium tosylates, thermal decomposition, iron-catalyzed reaction, arylation.

REFERENCES

1. Mo F., Dong G., Zhong Y. Recent applications of arenediazonium salts in organic synthesis. *Org. Biomol. Chem.*, 2013. 11, pp. 1582–1591.
2. Colas C., Goeldner M. An Efficient Procedure for the Synthesis of Crystalline Aryldiazonium Trifluoroacetates – Synthetic Applications. *Eur. Journal Org. Chem.*, 1999. 6, pp. 1357–1366.
3. Mahouche-Chergui S., Gam-Derouich S. Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 2011. 40, pp. 4143–4166.
4. Filimonov V., Trusova M., Postnikov P. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability. *Org. Lett.*, 2008. 10, pp. 3961–3964.
5. Kabalka G., Dong G., Venkataiah B. Investigation of the behavior of arenediazonium salts with olefins in BmimPF₆. *Tetrahedron Lett.*, 2004. 45, 13, pp. 2775–2777.
6. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.*, 2006. 106, pp. 4622–4643.
7. Chowdhury R.R., Crane A.K. Iron (III) amine-bis (phenolate) complexes as catalysts for the coupling of alkyl halides with aryl Grignard reagents. *Chem. Commun.*, 2008. pp. 94–96.
8. Furstner A., De Souza D. Total syntheses of the actin binding macrolides latrunculin A, B, C, M, S and 16-*epi*-latrunculin B. *Chem. Eur. J.*, 2007. 13, pp. 115–134.
9. Sheery D., Furstner A. The promise challenge of iron-catalyzed cross coupling. *Acc. Chem. Res.*, 2008. 41, 11, pp. 1500–1511.
10. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of laboratory chemicals*. 5th ed. L., Elsevier Science, 2003. 609 p.
11. Chaudhuri M.K., Ghosh S.K. Notes. Novel synthesis of tris (acetylacetonato) iron (III). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983. 5, pp. 839–840.