

Схема 3.

дидом в ацетоне в присутствии карбоната калия был получен 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксибензальдегид, выход продукта составил 71 % [3].

При взаимодействии полученного 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксибензальдегида с различными ацетофенонами в этаноле в присутствии гидроксида натрия по известной методике были получены следующие соединения [4]. Выходы халконов, полученных из ацетофенона,

n-метоксиацетофенона, *m*-нитроацетофенона, *N*-(4-ацетилфенил)ацетамида, *n*-бромацетофенона, *n*-метилацетофенона, *n*-*трет*-бутилацетофенона и *n*-додецилацетофенона составили 76–85 % соответственно.

Все полученные соединения охарактеризованы методами ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Khmelevskaya E. A., Pelageev D. N. // *Tetrahedron Letters*, 2019. – V. 60. – № 15. – P. 1022–1024.
2. Arsenyev M. V. u др. // *Mendeleev Communications*, 2015. – V. 4. – № 25. – P. 312–314.
3. Zanatta S. D. u др. // *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2009. – V. 19. – № 2. – P. 459–461.
4. Al-Abdullah E. S. // *Molecules*, 2011. – V. 16. – № 4. – P. 3410–3419.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРЕНДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ В РЕАКЦИЯХ АЗОСОЧЕТАНИЯ

А. В. Истигечева, Е. А. Пахомов, А. Е. Мышова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В. Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, avi38@tpu.ru

Введение

Азобензолы, так же известные как азокрасители, широко применяются в различных областях промышленности и обладают противогрибковыми, антибактериальными, противовоспалительными, противораковыми и антиоксидантными свойствами. Основным методом их получения являются реакции азосочетания диазониевых солей с фенолами и анилинами в щелочных средах. Получают же диазониевые соли

в кислотных условиях, поэтому традиционные методы синтеза азобензолов осуществляют в две стадии с образованием большого количества отходов. Представляет важность исследовать возможности осуществления реакций азосочетания в не щелочных средах.

Ранее на кафедре Биотехнологии и органической химии ТПУ получен новый тип диазониевых солей – арендиазоний сульфонаты $\text{ArN}_2^+ \text{RSO}_3^-$ ($\text{RSO}_3^- = \text{TsO}^-$, TfO^-) (АДС), обладающие

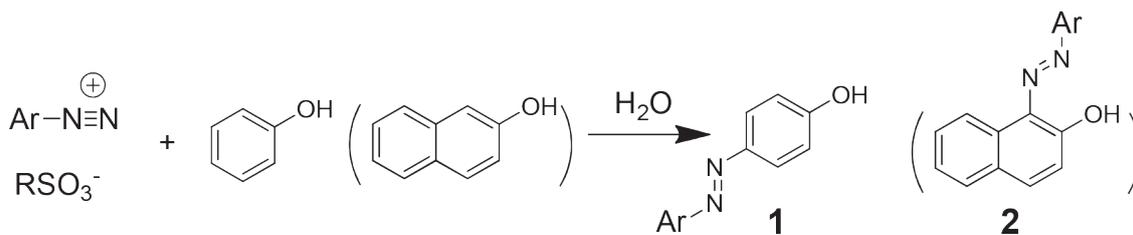


Схема 1.

Таблица 1. Условия и выходы продуктов азосочетания аренидазоний трифлатов $\text{ArN}_2^+ \text{TfO}^-$ с фенолом и 2-нафтолом (температура 60 °С, pH 5)

Ar	Фенол		β -нафтол	
	Время, мин	Выход, %	Время, мин	Выход, %
4-NO ₂ C ₆ H ₄ ^a	1	69	1	84
4-NO ₂ C ₆ H ₄ ^b	1	76	1	86
4-HOOC ₆ H ₄	90	58	1	84
Ph	–	–	1	81
4-BrC ₆ H ₄	–	–	1	87
4-MeOC ₆ H ₄	–	–	1	52

^a 4-NO₂C₆H₄N₂⁺ TfO⁻, ^b 4-NO₂C₆H₄N₂⁺ TsO⁻

рядом преимуществ перед традиционными солями диазония, в том числе хорошей растворимостью в воде и безопасностью [1–3].

Мы впервые исследовали влияние строения ряда АДС на реакционную способность в реакциях азосочетания с фенолом и 2-нафтолом.

В таблице 1 приведено время реакции и выходы образующихся продуктов азосочетания **1** и **2**.

Природа противоиона RSO_3^- , как оказалось, не влияет на скорость реакции. В то же время заместители в ароматическом ядре АДС оказывают сильное влияние на скорость – по мере возрастания электроноакцепторных свойств за-

местителей R реакция ускоряется, и выход соответствующих азобензолов увеличивается. В случае отсутствия сильной электроноакцепторной группы реакция протекает только в щелочных условиях (pH > 7).

Спектрофотометрически определено влияние pH на соотношение скоростей реакции азосочетания и конкурирующей реакции образования соответствующих фенолов ArOH из АДС.

Таким образом, впервые показано, что АДС являются перспективными реагентами получения азобензолов, а для АДС электроноакцепторного типа реакция азосочетания может протекать и не в щелочных условиях.

Список литературы

1. Filimonov V. D., Trusova M. E., Krasnokutskaya E. A., Lee Y. M., Hwang H. Y., Kim H., Ki-Whan Chi. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. *Organic Lett.*, 2008. – 10. – 3961.
2. Filimonov V. D., Krasnokutskaya E. A., Kassanova A. Zh., Fedorova V. A., Stankevich K. S., Naumov N. G., Bondarev A. A., Kataeva V. A. Synthesis, structure, and synthetic potential of arenediazonium trifluoromethanesulfonates as stable and safe diazonium salts. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019. – 665.
3. Bondarev A. A., Naumov E. V., Kassanova A. Z., Stankevich K. S., Filimonov V. D. First study of the thermal and storage stability of arenediazonium triflates comparing to 4-Nitrobenzenediazonium tosylate and tetrafluoroborate by calorimetric methods. *Org. Proc. & Develop.*, 2019. – 23. – 2405.