

УДК 547.638 + 547.556.7

© 2013 Симчак Р. В., Барановський В. С., Тулайдан Г. М., Гришук Б. Д.

Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка, Тернопіль

ТЕТРАФЛУОРОБОРАТ 4-(ФЕНІЛАЗО)ФЕНІЛДІАЗОНІЮ В РЕАКЦІЇ ТІОЦІАНОАРИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

Тетрафлуороборат 4-(фенілазо)фенілдіазонію досліджений як арилюючий реагент у реакції купрокаталітичного тіоціанатоарилування ненасичених сполук. Встановлені основні закономірності даної реакції, синтезовані продукти тіоціанатоарилування амідів, нітрилів, естерів акрилової і метакрилової кислот та стирену, що містять азобензеновий фрагмент.

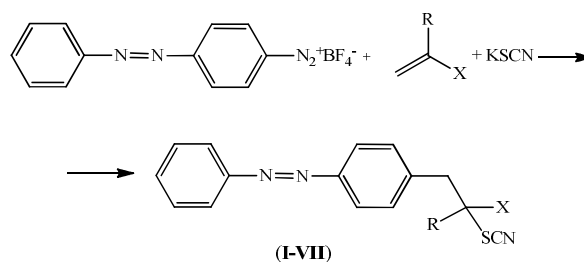
Ключові слова: *n*-аміноазобензен, тетрафлуороборат 4-(фенілазо)фенілдіазонію, тіоціанатоарилування, похідні акрилової та метакрилової кислот.

Похідні азобензену широко використовуються для одержання барвників, полімерів, лікарських засобів, матеріалів для оптики і електроніки та в інших галузях науки і техніки [1, 2]. Одним з найбільш важливих у синтетичному плані реагентів є *n*-аміноазобензен (аніліновий жовтий), який легко діазується з утворенням солей *n*-(фенілазо)фенілдіазонію [3]. Дані солі, зокрема хлориди, часто використовуються як проміжні продукти в синтезі промислових азобарвників [4, 5], крім цього, в умовах реакцій нуклеофільного заміщення діазогрупи, на їх основі одержують заміщені азобензени [6, 7].

З огляду на структуру та реакційну здатність солей діазонію на основі *n*-аміноазобензену становить значний інтерес їх використання як арилюючих реагентів в реакціях Мерсвейна та аніонарилювання [8], оскільки введення азобензенового фрагменту в молекули ненасичених сполук суттєво розширює синтетичні можливості цих реакцій.

Нами досліджено взаємодію тетрафлуороборату 4-(фенілазо)фенілдіазонію з похідними акрилової і метакрилової кислот та стиреном в умовах реакції тіоціанатоарилування. Встановлено, що реакція супроводжується елімуванням азоту діазогрупи та утворенням виключно продуктів тіоціанатоарилування за місцем розриву кратного карбон-карбонового зв'язку ненасиченої сполуки (схема 1).

Тіоціанатоарилування відбувається у водно-ацетоновому (1:2-2.5) середовищі при –20–15°C в присутності каталізатора – купрум (II) тетрафлуороборату. Оптимальне співвідношення реагентів – тетрафлуороборат 4-(фенілазо)фенілдіазонію : ненасичена сполука : калій роданід : каталізатор –



R = H (I, III, VII); CH₃ (II, IV-VI);
X = CONH₂ (I, II); CN (III, IV); COO–*n*-C₄H₉ (V);
COO–*n*-C₁₂H₂₃ (VI); Ph (VII).
Схема 1

1 : 1 : 1.05 : 0.11. Виходи продуктів тіоціанатоарилування складають 40-65% і є вищими у випадку амідів, нітрилів та стирену. Дещо нижчі виходи спостерігаються у випадку бутилового та додецилового естерів метакрилової кислоти, що ймовірно зв'язано з наявністю в їх структурі алкільних радикалів, які хоч і не впливають на ступінь активації кратного С=C-зв'язку, але знижують розчинність даних сполук у реакційному середовищі. Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук (I-VII) подані в табл. 1.

Тіоціанатоарилування досліджених ненасичених сполук також супроводжується утворенням суміші 4-тіо- та 4-ізотіоціанатоазобензенів (до 30%), що є продуктами конкуруючої реакції Гаттермана-Зандмейєра.

Проведення реакції в ацетоновому середовищі і підвищення температури стимулює конкуруючі процеси – азосполучення та утворення тіо(ізотіо)ціанатоазобензенів. Аналогічний вплив спостерігається при зміні порядку додавання реагентів у реакційну суміш. У випадку введення роданіду калію останнім компонентом процес дедіазоніювання відбувається дуже інтенсивно, що

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу сполук (I-VII)

| № | Вихід, % | Т.пл., °C * | Знайдено, % | | Формула | Обчислено, % | |
|-----|----------|-------------|-------------|-------|---|--------------|-------|
| | | | N | S | | N | S |
| I | 58 | 168-170 | 17.96 | 10.21 | C ₁₆ H ₁₄ N ₄ OS | 18.05 | 10.33 |
| II | 65 | 173-174 | 17.13 | 9.80 | C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS | 17.27 | 9.88 |
| III | 51 | 127-129 | 19.24 | 10.88 | C ₁₆ H ₁₂ N ₄ S | 19.16 | 10.97 |
| IV | 62 | 90-92 | 18.18 | 10.51 | C ₁₇ H ₁₄ N ₄ S | 18.29 | 10.47 |
| V | 46 | 63-64 | 10.92 | 8.35 | C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ S | 11.01 | 8.41 |
| VI | 40 | 76-79 | 8.59 | 6.55 | C ₂₉ H ₃₉ N ₃ O ₂ S | 8.51 | 6.49 |
| VII | 60 | 108-109 | 12.29 | 9.41 | C ₂₁ H ₁₇ N ₃ S | 12.23 | 9.34 |

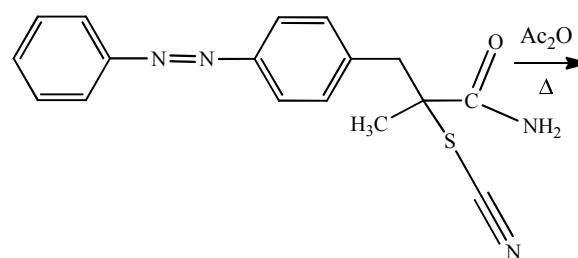
Примітка. * Речовини перекристалізовані з метанолу.

суттєво знижує виходи цільових продуктів тіоціанатоарилування у зв'язку з посиленням побічних процесів – утворення 4-тіо- та 4-ізо-тіоціанатоазобензенів та смолоутворення. Структура синтезованих сполук узгоджується з даними ІЧ спектроскопії. Зокрема, в ІЧ спектрах сполук (I-VII) спостерігаються характеристичні смуги поглинання тіоціанатної групи (2164-2148 см⁻¹) та смуги валентних коливань $\nu_{N=N}$ азобензенового фрагменту (1408-1396 см⁻¹), що свідчить про його *транс*-конфігурацію [9].

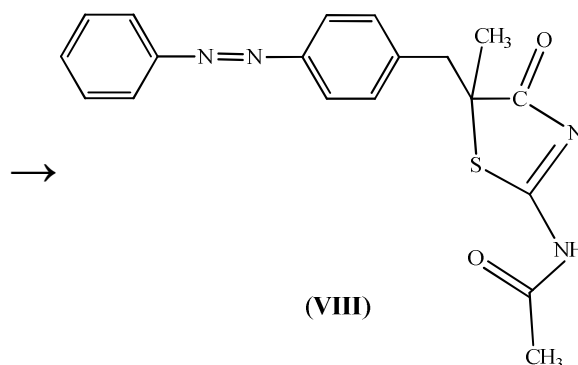
ЯМР ¹H спектри тіоціанатів (I-VII) містять сигнали протонів азобензенового фрагменту у вигляді триплету та двох дублетів в ділянці 7.9-7.4 м.ч. та протонів метиленових груп, зв'язаних з цим фрагментом, які у випадку похідних акрилової кислоти і стирену утворюють два дублети дублетів (3.6-3.4, 3.5-3.2 м.ч.), а для метакрилатів проявляються двома дублетами або дублетом дублетів в ділянці (3.6-3.2 м.ч.). Протони метинових груп, зв'язані з тіоціанатною групою сполук (I, III і VII) проявляються триплетами (5.2-4.3 м.ч.), а протони метильних груп метакрилового фрагменту сполук (II, IV, V і VI) – синглетами (1.9-1.7 м.ч.).

Раніше нами встановлено, що 2-тіоціанато-3-арилпропанаміди при нагріванні в оцтовому ангідриді циклізуються з утворенням 5-арилзаміщених похідних тiazол-4-ону [10-12]. Даний підхід нами реалізований на прикладі 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропіонаміду (II), гетероциклізацією якого одержано N-(5-метил-4-оксо-5-(4-(фенілдіазеніл)бензил)-4,5-дигідротiazол-2-іл)ацетамід (VIII) (схема 2).

В ІЧ спектрах, при переході від тіоціанатоаміду (II) до ацетамідотiazолону (VIII), зникають характеристичні смуги вбирання тіоціанатної (2152 см⁻¹) та амідної



(II)



(VIII)

Схема 2

(3364 см⁻¹) груп, що засвідчує безпосередню участь цих груп у формуванні тiazольного циклу. Натомість, замість однієї смуги карбонільної групи (1668 см⁻¹), характерної для сполуки (II), проявляються дві смуги з максимумами при 1732 і 1696 см⁻¹, що є ознакою наявності у структурі сполуки (VIII) двох карбонільних груп у складі різних фрагментів. При цьому смуга валентних коливань азогрупи (1412 см⁻¹) зберігається.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у вазеліновій олії або у KBr на спектрофотометрі SPECORD M80. Спектри ЯМР ¹H зняті в ДМСО-d⁶ на приладі Varian Mercury, робоча частота 400 Мгц, зовнішній стандарт –

ТМС. Індивідуальність синтезованих сполук здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюенти: толуен-ацетон, 3:1; гексан-толуен-ацетон, 2:1:2.

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-пропанамід (I)

До 1.5 г (0.021 моль) акриламід, 0.8 г (0.0023 моль) гексагідрату купрум (II) тетрафлуороборату і 2.2 г (0.022 моль) калій роданіду в 100 мл водно-ацетонової (1:2) суміші додавали протягом 1 год. 6.3 г (0.021 моль) тетрафлуороборату 4-(фенілазо)фенілдіазонію. Азот виділявся при $-17 \div -15^{\circ}\text{C}$ впродовж 1.5 год. Після завершення виділення азоту реакційну суміш екстрагували 50 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним кальцій хлоридом. Після упарювання етеру впродовж 24 год. спостерігалась кристалізація залишку. Одержану тверду фазу розчиняли в 5 мл карбон тетрахлориду і з даного розчину при упарюванні CCl_4 виділили 0.9 г (18%) суміші 4-тіо- та 4-ізотіоціанатоазобензену. Нерозчинний в CCl_4 залишок перекристалізували з метанолу і одержали 3.8 г (58%) сполуки (I) у вигляді кристалів оранжевого кольору з температурою плавлення $168-170^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3368 (NH_2), 2156 (SCN), 1672 ($\text{C}=\text{O}$), 1400 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.78 с, 7.54 с (2H, NH_2); 7.92 т, 7.60 д, 7.51 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 4.33 т (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.39 дд, 3.21 дд (2H, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$).

Сполуки (II-VII) одержували аналогічно.

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанамід (II)

Вихід 65 %, т. пл. $173-174^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3364 (NH_2), 2152 (SCN), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1404 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 8.22 с, 7.98 с (2H, NH_2); 7.88 т, 7.60 д, 7.47 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 3.56 д, 3.24 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.88 с (3H, CH_3).

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-пропанонітрил (III)

Вихід 51 %, т. пл. $127-129^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2240 (CN), 2148 (SCN), 1400 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.90 т, 7.59 дд (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 5.03 т (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.55 дд, 3.37 дд (2H, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$).

3-(4-(Фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанонітрил (IV)

Вихід 62 %, т. пл. $90-92^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2232 (CN), 2152 (SCN), 1404 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.88 т, 7.61 дд

(9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 3.62 д, 3.48 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.90 с (3H, CH_3).

Бутиловий естер 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанової кислоти (V)

Вихід 46 %, т. пл. $63-64^{\circ}\text{C}$ (метанол). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2156 (SCN), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1420 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.89 т, 7.61 д, 7.44 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 4.20 т (2H, OCH_2); 3.41 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.73 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCN})$); 1.60 дд (2H, OCH_2CH_2); 1.33 дд (2H, CH_2CH_3); 0.88 т (3H, CH_2CH_3).

Додециловий естер 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанової кислоти (VI)

Вихід 40 %, т. пл. $76-79^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2160 (SCN), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1412 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.92 т, 7.65 д, 7.50 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 4.08 т (2H, OCH_2); 3.33 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 1.88 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCN})$); 1.57 дд (2H, OCH_2CH_2); 1.31-1.09 дд (18H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$); 0.83 т (3H, CH_2CH_3).

1-Феніл-2-(4-(2-феніл-2-тіоціанато-етил)феніл)діазен (VII)

Вихід 60 %, т. пл. $108-109^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2164 (SCN), 1396 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 7.89-7.30 м (14H, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 5.18 т (1H, $\text{CH}(\text{SCN})$); 3.60 дд, 3.51 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$).

N-(5-метил-4-оксо-5-(4-(фенілдіазеніл)-бензил)-4,5-дигідротіазол-2-іл)ацетамід (VIII)

1.4 г (0.0043 моль) 3-(4-(фенілдіазеніл)феніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанаміду (II) розчиняли в 10 мл оцтового ангідриду, розчин кип'ятили зі зворотнім холодильником впродовж 6 год. Реакційну суміш упарювали при зниженому тиску до об'єму 5 мл, після чого охолоджували. Спостерігалось утворення безбарвних кристалів, після перекристалізації яких з метанолу одержали 1.3 г (82%) сполуки (VIII) з т. пл. $110-113^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 1732, 1696 ($\text{C}=\text{O}$), 1408 ($\text{N}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч.: 12.48 с (1H, NH); 7.87 д, 7.79 д, 7.59 дд, 7.39 д (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$); 3.21 дд (2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$); 2.11 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$); 1.58 с (3H, CH_3). Знайдено, %: N 15.16; S 8.83. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Обчислено, %: N 15.29; S 8.75.

Висновки

Встановлено, що тетрафлуороборат діазонію на основі *n*-аміноазобензену є новим ефективним арилюючим реагентом в реакції аніонарилювання. Показано, що взаємодія

тетрафлуороборату 4-(фенілазо)фенілдіазонію з похідними акрилової і метакрилової кислот та стиреном у присутності роданідів проходить в каталітичних умовах з утворенням продуктів тиоціанатоарилування. Конкуруючим процесу є утворення 4-тіо- та 4-ізотіоціанатоазобензенів. На прикладі тиоціанатоамідів розкрито можливість одержання на їх основі похідних 2-амінотіазол-4-ону, що містять азобензеновий фрагмент.

Список літератури

1. Azobenzenes – synthesis and carbohydrate applications / Fl. Hamona, F. Djedaini-Pilardb, F. Barbot [et al] // *Tetrahedron*. – 2009. – V. 65. – P. 10105–10123.
2. Merino E. Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials / E. Merino // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 3835–3853.
3. Saunders K. H. Aromatic Diazo Compounds : 3-rd Ed. / K. H. Saunders, R. L. M. Allen. – London: Hodder Arnold, 1985. – 899 p.
4. Новый справочник химика и технолога. Т. 12. Общие сведения. Строение вещества / под ред. Москвина А. В./ СПб.: АНО НПО "Профессионал". – 2006. – 1464 с.
5. A photoswitchable methylene-spaced fluorinated aryl azobenzene monolayer grafted on silicon / M. Min, G. Sook Bang, H. Lee [et al] // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 5232–5234.
6. Starkey E. B. Diazonium Borofluorides. II. Their Use in the Preparation of Nitro Compounds / E. B. Starkey // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – V. 59, N.8. – P. 1479, 1480.
7. Dermer O. C. Radical Substitution In Aromatic Nuclei / O. C. Dermer, M. T. Edmison // *Chem. Rev.* – 1957. – V. 57, N.1. – P. 77–122.
8. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеofilів / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // *Журнал орг. та фарм. хімії*. – 2008. – Т.6, Вип. 3(23). – С. 16–32.
9. Synthesis, Growth and Characterization of 4-Benzeneazoaniline Single Crystal / T. Kishore Kumar, S. Janarthanan, S. Pandi [et al.] // *J. of Minerals, Materials Characterization and Engineering*. – 2010. – V. 9, N.11. – P. 961–972.
10. Барановський В. С. Синтез і гетероциклізація продуктів тиоціанатоарилування метакриламида / В. С. Барановський, Р. В. Симчак, Б. Д. Гришук // *Журн. общ. хімії*. – 2009. – Т. 79, Вып. 2. – С. 280–284.
11. Гришук Б. Д. Синтез 5-арилзамещенных ацетильных и аминокпроизводных тиазол-4-она гетероциклізацією продуктів тиоціанатоарилування акриламида / Б. Д. Гришук, В. С. Барановський // *Журн. общ. хімії*. – 2011. – Т. 81, №9. – С. 1559–1562.
12. Гришук Б. Д. Синтез, антибактериальные и противогрибковые свойства 2-тиоцианато-(2-метил)-3-арилпропионамидов и 2-амино-5-бензил-(5-метил)тиазол-4-онов / Б. Д. Гришук, В. С. Барановський, С. И. Климнюк // *Хим.-фарм. журн.* – 2011. – Т. 45, №9. – С.18–21.

Summary

Symchak R. V., Baranovsky V. S., Tulaydan G. M., Grishchuk B. D.

4-(PHENYLAZO)PHENYLDIAZONIUM TETRAFLUOROBORATE IN THIOCYANATOARYLATION REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

4-(Phenylazo)phenyldiazonium tetrafluoroborate was investigated as a arylating reagent in copper-catalyst thiocyanatoarylation reaction of unsaturated compounds. The main regularities of the reaction were studied and the thiocyanatoarylation products of amides, nitriles, esters of acrylic and methacrylic acid and styrene containing azobenzene fragment were synthesized.

Keywords: *p*-aminoazobenzene, 4-(phenylazo)phenyldiazonium tetrafluoroborate, thiocyanatoarylation, acrylic and methacrylic acid derivatives.