

УДК 547.544

АРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ ФЕНІЛАЦЕТИЛЕНУ. СИНТЕЗ α -ХЛОРСТИРИЛАРИЛСУЛЬФОНІВ

Є. Біла*, М. Роговик

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bila.evgenia@gmail.com*

Описано одностадійний метод одержання α -хлорстириларилсульфонів взаємодією фенілацетилену з хлоридами арендіазонію та оксидом сульфуру(IV) в умовах купрокаталізу. Досліджено вплив природи реакційного середовища на перебіг реакції. З'ясовано, що в присутності хлориду купруму(II) у водно-ацетоновому середовищі реакція відбувається стереоселективно як *транс*-приєднання арилсульфонільної групи та атома хлору до потрійного зв'язку. Наведено дані ЯМР¹H для одержаних *E*- α -хлорстириларилсульфонів. Подано ймовірну схему перебігу реакції, яка включає утворення каталітичної редокс-системи $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$. Під дією каталізатора утворюється катіон-радикал фенілацетилену, взаємодія якого з арилсульфонільним радикалом, генерованим у каталітичній реакції арендіазоній-катіона з SO_2 , веде до утворення арилсульфонільного катіона. Для останнього можлива стабілізація через комплексування з каталізатором. У комплексі фіксується конфігурація етиленового фрагмента, що веде до тилової атаки хлорид-іона, що і забезпечує високу стереоселективність реакції арилсульфонілювання фенілацетилену солями арендіазонію й SO_2 та утворення *E*- α -хлорстириларилсульфонів.

Ключові слова: хлорстириларилсульфони, арилсульфонілювання, солі арендіазонію, фенілацетилен, купрокаталіз.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.275>

1. Вступ

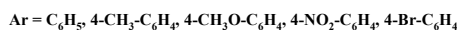
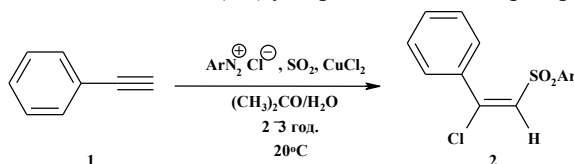
Стереоселективні синтези заміщених алкенів представлені величезною кількістю прикладів в органічному синтезі. Особливу увагу останніми роками привертають арилсульфонільні похідні алкенів [1–3]. Ефективним підходом для забезпечення стереоспецифічності та стереоселективності реакцій одержання цих сполук є використання металокаталізу.

Одним з найефективніших шляхів одержання алкенів з визначеною конфігурацією є регіо- та стереоселективне приєднання до алкінів. Стереоселективне одержання *E*-арилсульфонілстиренів реакцією арилсульфонілгідрозидів з арилацетиленами та арилпропіоловими кислотами в умовах купрокаталізу описано авторами [3]. Автори [4] в умовах Cu-каталізу взаємодією арилацетиленів з арилсульфінатом натрію також отримували *E*-алкенілсульфони. Мультикомпонентною реакцією арилацетиленів з тетрафлуороборатами арендіазонію та DABCO(SO_2)₂ в присутності йодиду калію автори [1] одержували *E*- β -йодовінілсульфони. Ці ж сполуки одержували з пропіолової кислоти, йоду, K_2CO_3 та TosMIC-реагенту [5], взаємодією арилацетиленів з сульфінновими кислотами та йодом [6], приєднанням до арилацетиленів арилсульфойодидів [7].

Уперше хлор- та бромарилсульфонілювання арилацетиленів арилсульфогалогенідами за наявності солей купруму(I) описано авторами [8–10]. Вони одержали суміш *E*- та *Z*-ізомерів, відповідно, β-хлоро- та β-бромовінілсульфонів. Стереоселективний результат отримано авторами [11], які в реакції з арилсульфохлоридами використали ацетат феруму(II) та тритолілфосфін.

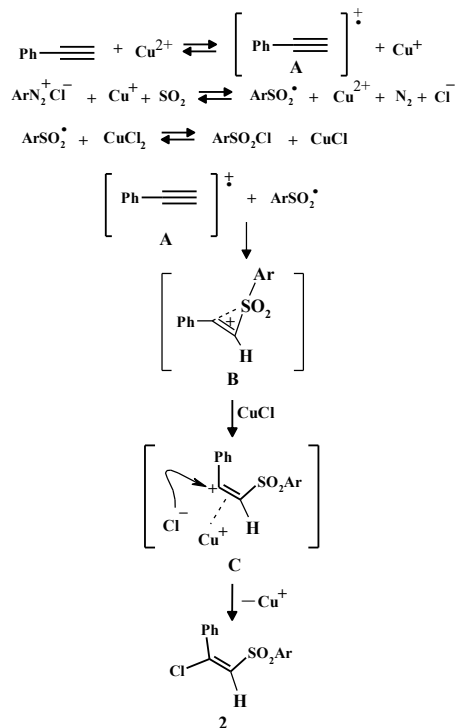
3. Результати досліджень та їх обговорення

Ми досліджували купрокаталітичну взаємодію фенілацетилену з хлоридами арендіазонію та SO₂. З'ясовано, що фенілацетилен реагує з хлоридами арендіазонію та SO₂ в присутності солей купруму(II) з утворенням продуктів приєднання до потрійного зв'язку. Природа розчинника впливає на стереоселективність реакції. Проведення реакції у водній оцтовій кислоті веде до утворення суміші *E*- та *Z*-ізомерних продуктів. У середовищі ацетон–вода (1:1) утворюються *E*-α-хлорстириларенсульфони.



Реакція відбувається як стереоселективне *транс*-приєднання до потрійного зв'язку, тобто утворюються термодинамічно стабільніші продукти. У разі використання еквімолярних кількостей реагентів ступінь конверсії мономера не перевищує 50 %.

Механізм реакції зображено на схемі:



Каталітичною системою реакції є редокс-система $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$. Під дією каталізатора утворюється катіон-радикал фенілацетилену **A**. Взаємодія його з арилсульфонільним радикалом, який генерується з арендіазонієвого катіона та SO_2 під дією каталізатора, веде до утворення арилсульфовінільного катіона **B**, для якого можлива стабілізація через комплексоутворення з каталізатором. Про важливу роль комплексоутворення в реакції ненасичених сполук з солями арендіазонію йдеться у праці [12]. У комплексі **C** фіксується конфігурація етиленового фрагмента, що веде до тилової атаки хлорид-іона та забезпечує високу стереоселективність реакції арилсульфонілювання фенілацетилену солями арендіазонію й SO_2 та утворення *E*- α -хлорстирилсульфонів **2**. Очевидно, що використання як розчинника суміші ацетон–вода (1:1) сприяє стабілізації комплексу **C**. Зазначимо, що одержання α -хлорстирилсульфонів взаємодією хлоридів арендіазонію з α -хлорстиреном у купрокаталітичних умовах веде до одержання *Z*- α -хлорстирилсульфонів [13].

2. Матеріали та методика експерименту

Спектри ЯМР¹H записано на приладі “Bruker Avance III” із робочою частотою 300 МГц, внутрішній стандарт – ГМДС, розчинник – CDCl_3 . Продукти розділяли методом колонкової хроматографії та очищали методом кристалізації. Індивідуальність речовин визначали методом тонкошарової хроматографії. Виходи продуктів розраховані на прореагований фенілацетилен.

Методика хлорарилсульфонілювання фенілацетилену. До 0,05 моль фенілацетилену, 2 г (0,01 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 30 мл 30 %-го розчину SO_2 в ацетоні поступово за перемішування, підтримуючи температуру в інтервалі 25–30°C, додавали порціями водний розчин 0,05 моль хлориду арендіазонію, виготовленого діазотуванням відповідного аміну. Через 2–3 год реакційну суміш розводили подвійним об'ємом води, органічний шар екстрагували CCl_4 , сушили безводним MgSO_4 . Після випарювання розчинника продукти розділяли методом колонкової хроматографії у системі розчинників гексан–ацетон (10:1). Очищали перекристалізацією зі спирту. Одержували *E*- α -хлорстирилсульфони **2**. Характеристика сполук **2б**, **в**, **д** узгоджуються з літературними даними [10].

E-2-Фенілсульфоніл-1-хлоростирен (2а). Вихід 55 %. $T_{\text{пл}}$ 81°C. ЯМР¹H (300 МГц, CDCl_3): δ 6,93 (с, 1H, CH=); 7,25с (5H); 7,48–7,72м (4H). Знайдено, %: С 60,46; Н 4,01; Cl 12,69; S 11,47. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{S}$. Обчислено: С 60,32; Н 3,98; Cl 12,72; S 11,50.

E-2-(4-Метилфенілсульфоніл)-1-хлоростирен (2б). Вихід 73 %. $T_{\text{пл}}$ 101–102°C. ЯМР¹H (300 МГц, CDCl_3): δ 2,41 (с, 3H, CH₃); 6,93 (с, 1H, CH=); 7,50 (д, 2H); 7,42 (т, 1H); 7,39–7,36 (м, 3H); 7,35 (т, 1H); 7,19 (д, 2H). Знайдено, %: С 61,62; Н 4,50; Cl 12,08; S 10,92. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{S}$. Обчислено: С 61,54; Н 4,48; Cl 12,11; S 10,95.

E-2-(4-Метоксифенілсульфоніл)-1-хлоростирен (2в). Вихід 70 %. $T_{\text{пл}}$ 106–107°C. ЯМР¹H (300 МГц, CDCl_3): δ 3,84 (с, 3H, CH₃); 6,93 (с, 1H, CH=); 7,53 (д, 2H); 7,44–7,41 (м, 1H); 7,39–7,34 (м, 4H); 6,85 (д, 2H). Знайдено, %: С 58,39; Н 4,27; Cl 11,44; S 10,30. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{S}$. Обчислено: С 58,35; Н 4,24; Cl 11,48; S 10,38.

E-2-(4-Нітрофенілсульфоніл)-1-хлоростирен (2г). Вихід 50 %. $T_{\text{пл}}$ 126–127 °C; ЯМР¹H (300 МГц, CDCl_3): δ 7,02 (с, 1H, CH=); 7,23–7,48 (м, 5H), 7,60–8,01 (м, 4H). Знайдено, %: С 51,99; Н 3,14; Cl 10,92; N 4,37; S 9,87. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNO}_4\text{S}$. Обчислено: С 51,94; Н 3,11; Cl 10,95; N 4,33; S 9,90.

E-2-(4-Хлорофенілсульфоніл)-1-хлоростирен (2д). Вихід 50 %. $T_{\text{пл}}$ 114°C; ЯМР¹H (300 МГц, CDCl_3): δ 6,95 (с, 1H, CH=); 7,51–7,49 (м, 2H, CH); 7,45–7,42 (м, 1H, CH); 7,35–7,33 (м, 6H, CH). Знайдено, %: С 53,65; Н 3,25; Cl 22,66; S 10,21. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$. Обчислено: С 53,69; Н 3,22; Cl 22,64; S 10,24.

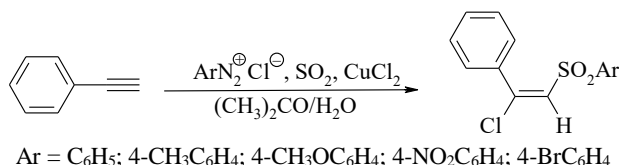
1. Xiang Y., Kuang Y., Wu J. Generation of β -Halovinylsulfones through a Multicomponent Reaction with Insertion of Sulfur Dioxide // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 6996–6999. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201701465>
2. Emmett E. J., Willis M. C. The Development and Application of Sulfur Dioxide Surrogates in Synthetic Organic Chemistry // Asian Journal of Organic Chemistry. 2015. Vol. 4, No. 7. P. 602–611. DOI: <https://doi.org/10.1002/ajoc.201500103>
3. Li S., Li X., Yang F., Wu Y. Copper-catalyzed direct decarboxylative hydrosulfonylation of aryl propiolic acids with sulfonylhydrazides leading to vinylsulfones // Org. Chem. Frontiers. 2015. Vol. 2, No. 9. P. 1076–1079. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5qo00212e>
4. Taniguchi N. Aerobic copper-catalyzed synthesis of (E)-alkenyl sulfones and (E)- β -halo-alkenyl sulfones via addition of sodium sulfinates to alkynes // Tetrahedron. 2014. Vol. 70, No. 11. P. 1984–1990. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.01.071>
5. Kadari L., Palakodety R. K., Yallapragada L. P. Iodine-Catalyzed Facile Approach to Sulfones Employing TosMIC as a Sulfonylating Agent // Org. Letters. 2017. Vol. 19, No. 10. P. 2580–2583. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00896>
6. Weia W., Wena J., Yanga D., Jinga H., Youa J., Wang H. Direct difunctionalization of alkynes with sulfinic acids and molecular iodine: a simple and convenient approach to (E)- β -iodovinyl sulfones // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 4416–4419. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA13998D>
7. Truce W. E., Wolf G. C. Adducts of sulfonyl iodides with acetylenes // J. Org. Chem. 1971. Vol. 36, No. 13. P. 1727–1732. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo00812a001>
8. Amiel Y. Additions sulfonyl chlorides to acetylenes // Tetrahedron Lett. 1971. No. 8. P. 661–663.
9. Amiel Y. The thermal and the copper-catalyzed addition of sulfonyl bromides to phenylacetylene // J. Org. Chem. 1974. Vol. 39, No. 26. P. 3867–3870. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo00940a014>
10. Amiel Y. Addition of sulfonyl chlorides to acetylenes. II. Stereoselective control in the syntheses of beta-chlorovinyl sulfones // J. Org. Chem. 1971. Vol. 36, No. 24. P. 3697–3702. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo00823a008>
11. Zeng X., Ilies L., Nakamura. E. Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Chlorosulfonylation of Terminal Alkynes with Aromatic Sulfonyl Chlorides // Org. Letters, 2012. Vol. 14, No. 3. P. 954–956. DOI: <https://doi.org/10.1021/ol203446t>
12. Obushak N. D., Lyakhovich M. B., Bilaya E. E. Arenediazonium Tetrachlorocuprates(II). Modified Versions of the Meerwein and Sandmeyer // Russ. J. Org. Chem. 2002. Vol. 38, No. 1. P. 38–46. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1015394423091>
13. Obushak N. D., Bila E. E., Ganushchak N. I. Interaction of α - and β -halogen-styrenes with aryldiazonium chlorides and sulfur dioxide. Synthesis of substituted styrylsulfones // Russ. J. Org. Chem. 1991. Vol. 27, No. 11. P. 2372–2376.

ARYLSULFONYLATION OF PHENYLACETYLENE. SYNTHESIS α -CHLOROSTYRYLARYLSULFONES

E. Bila*, M. Rohovyk

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bila.evgenia@gmail.com

One-step method for the synthesis of α -chlorostyryl arylsulfones by the interaction of phenylacetylene with arenediazonium salts and sulfur dioxide(IV) in the presence of copper chloride(II) have been presented. The yields of 1-chloro-1-phenyl-2-arylsulfonylethene are 50–73 %. In the case of using equimolar quantities of reagents, the degree of conversion of the monomer does not exceed 50 %.



It was investigated the role of solvents in this reaction. Conducting the reaction in aqueous acetic acid leads to the formation of a mixture of *E*- and *Z*-isomeric products. It was founded that in water – acetone medium reaction is stereoselective as a *trans*-addition of arylsulfonyl-group and chloro-atom to triple bound. *E*- α -chlorostyrylarylsulfones are formed.

¹H NMR data for *E*- α -chlorostyrylarylsulfones were obtained.

It was proposed a SET mechanism of this reaction which include participation Cu⁺ \rightleftharpoons Cu²⁺ catalytic redox system. Under the action of a catalyst, the cation-radical of phenylacetylene formed and reacted with arylsulfonyl-radical, generated in the catalytic reaction of aryldiazonium-cation with SO₂. This leads to formation of arylsulfovinyl-cation. The latter stabilization is possible through complexation with a catalyst. The complex fixes the configuration of the ethylene fragment, which leads to the chloride-ion rear attack, and provides a high stereoselectivity of the reaction of arylsulfonylation of phenylacetylene with aryldiazonium salts and SO₂ and the formation of *E*- α -chlorostyrylsulfones. It is obvious that the use of acetone-water (1 : 1) as a solvent contributes to the stabilization of the complex. The intermediate complex formation provide the stereoselectivity of this reaction.

Keywords: chlorostyrylarylsulfones, arylsulfonylation, aryldiazonium salts, phenylacetylene, copper-catalysis.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019