

УДК 544.18

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНДЕНСАЦІЇ 5-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,5-ДИФЕНІЛ-1-ПЕНТЕН-3-ОНІВ З АЛЬДЕГІДАМИ

Є. Біла, І. Штендер

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

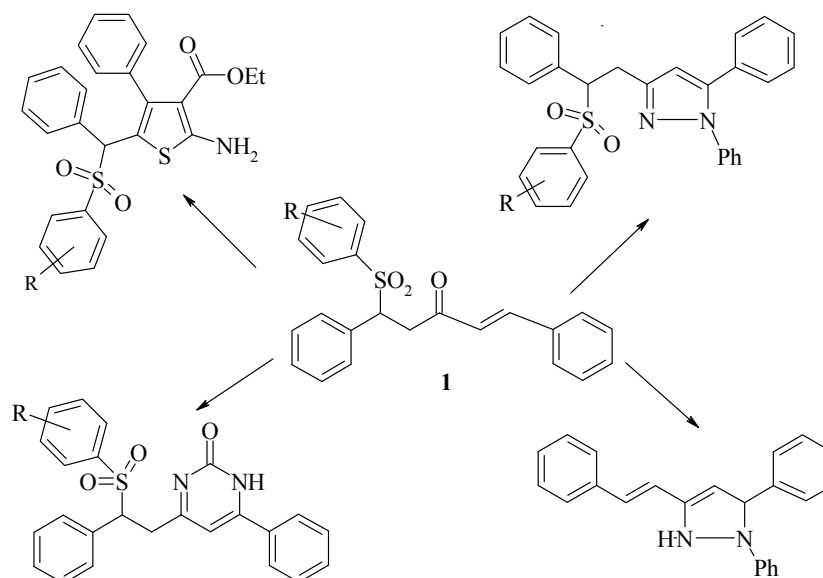
Реакцією арилсульфонілювання дибензальацетону солями арендіазонію та оксидом сульфуру(IV) в умовах купрокаталізу одержано 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они. Досліджено СН-кислотність 1,5-дифеніл-5-арилсульфоніл-1-пентен-3-онів у реакціях з альдегідами: формальдегідом, бензальдегідом, саліциловим альдегідом та 2,4-диметилбензальдегідом. З'ясовано, що реакція відбувається за типом кротонової конденсації селективно за метиленою, а не за метинною групою.

Ключові слова: арилсульфонілкетони, арилсульфонілювання, конденсація, СН-кислотність.

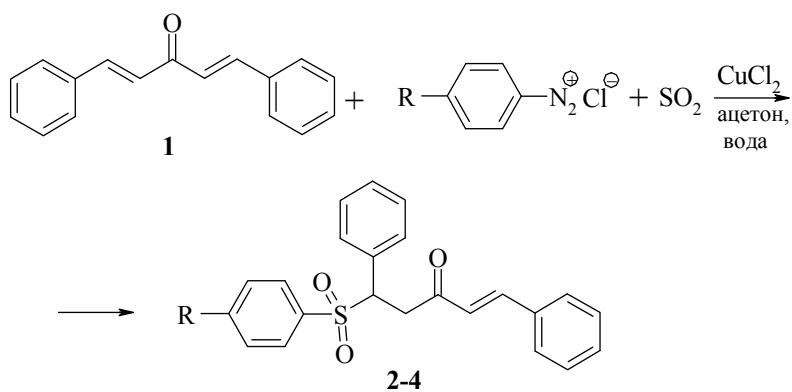
Синтези на основі солей арендіазонію не втрачають актуальності [1]. Використання поліфункціональних субстратів у реакціях з солями арендіазонію на перших стадіях перетворень дає змогу отримувати нові функціоналізовані структури, які успішно використовують для синтезу сполук, що можуть виявляти біологічну активність [2, 3]. Одним із таких методів є реакція біполярного приєднання до α,β -ненасичених кетонів [4], яка дає змогу з високими виходами одержувати β -арилсульфонілкетони насиченого ряду.

Виконані раніше дослідження засвідчили, що β -арилсульфонілкетони є хорошими синтонами для одержання низки гетероциклічних сполук: піразолінів, ізоксазолів, піримідинонів, амініотіофенів [5 – 7]:

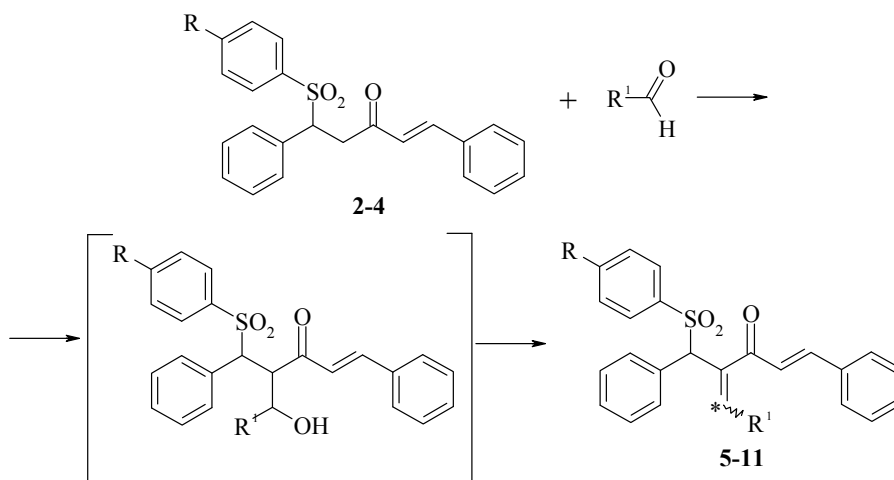
Усі ці реакції гетероциклізації проводили за карбонільною групою. Однак сполуки **1** містять й інші реакційні центри, зокрема, два центри СН-кислотності – СН- та СН₂-групи, які зв'язані з такими сильними акцепторними групами, як арилсульфонільна та карбонільна.



Ми вирішили вивчити СН-кислотні властивості β -арилсульфонілкетонів **1**. Для цього взаємодією дибензальацетону зі солями аренадізонію та оксидом сульфуру(IV) в умовах купрокаталізу за методикою [8] одержали заміщені у арилсульфонільній групі 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они:



Отримані продукти гідрогенаренсульфонілювання дибензальацетону ми досліджували в реакціях конденсації з формальдегідом, бензальдегідом, саліциловим альдегідом та 2,4-диметилбензальдегідом. Одержували продукти кротонової конденсації **511** (див. таблицю):



R = CH₃; R¹ = H (**5**); C₆H₅ (**6**); 2-(OH)C₆H₄ (**7**); 4-(CH₃)₂NC₆H₄ (**8**);
 R = H; R¹ = C₆H₅ (**9**); R = Br; R¹ = C₆H₅ (**10**); R = NO₂; R¹ = C₆H₅ (**11**)

* – геометрія не визначена.

Будову синтезованих сполук підтвердили даними ЯМР ¹H-спектроскопії. Спектр ЯМР ¹H 4-бензиліден-1,5-дифеніл-5-(4-бромфенілсульфоніл)-2-пентен-3-ону **10** (δ, м. ч.): 7,75 (с, 1 H, CH); 7,72 (д, 1H, J = 8,1 Гц, CH); 7,57 (ш. д, 8H, C₆H₄); 7, 41–7,47 (м, 10H, C₆H₅); 7,42 (д, 1H, J = 8,1 Гц, CH); 7,25 (ш. с, 1H, CH).

Як бачимо, β-арилсульфонілкетони виявляють вищу кислотність за CH₂, а не за СН-групою, що добре узгоджується з квантово-хімічними розрахунками, проведеними раніше для β-арилсульфонілкетонів **1** [9].

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ¹H записували на приладі Bruker (300 МГц), розчинник – ДМСО-d₆. Хімічні зсуви (δ, м.ч.) наведено стосовно сигналу ДМСО (2,50 м. ч.). Продукти розділяли та очищали методом кристалізації з етилового чи ізопропілового спирту, діоксану, гексану. Індивідуальність речовин визначали методом тонкошарової хроматографії на незакріпленому шарі Al₂O₃ у системі елюентів чотирихлористий вуглець:ацетон – 5:1.

5-Арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они 1-3 синтезували за методикою [8].

Взаємодія 1,5-дифеніл-5-аренсульфоніл-1-пентен-3-онів з альдегідами. У круглодонній колбі зі зворотним холодильником нагрівали розчин 0,01 моль кетону **1–3**, 0,01 моль відповідного альдегіду, 0,02 моль безводного ацетату натрію у 50 мл розчинника (етилового або ізопропілового спирту). Хід реакції контролювали хроматографічним методом. Після закінчення реакції реакційну суміш охолоджували, утворений осад відфільтровували і висушували. Одержаний продукт перекристалізували з етанолу.

Виходи і фізико-хімічні характеристики продуктів конденсації **5-11**

Номер сполуки	R	R ¹	Вихід, %	T _{пл} , °C	Знайдено, %	Брутто-формула	Обчислено, %
					S/N		S/N
5	4-CH ₃	H	43	127	8,02	C ₂₅ H ₂₂ O ₃ S	7,97
6	4-CH ₃	C ₆ H ₅	55	132	6,91	C ₂₆ H ₂₄ O ₃ S	6,70
7	4-CH ₃	2-HOC ₆ H ₄	56	124	6,54	C ₂₆ H ₂₄ O ₄ S	6,48
8	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	59	189	6,22/2,56	C ₂₈ H ₃₀ O ₃ SN	6,15/2,68
9	H	C ₆ H ₅	73	196	6,99	C ₃₀ H ₂₄ O ₃ S	6,90
10	4-Br	C ₆ H ₅	75	198	5,79/14,58	C ₃₀ H ₂₃ O ₃ SBr	5,90/14,70
11	4-NO ₂	C ₆ H ₅	80	220	6,33/2,59	C ₃₀ H ₂₃ O ₅ SN	6,29/2,75

1. *Heinrich M. R.* Intermolecular Olefin functionalisation Involving Aryl Radicals Generated from Arenediazonium Salts // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. P. 820–833.
2. *Ardia R.; Rao J. T.* Synthesis and antimicrobial activity of some α,β -unsaturated aromatic ketones // *Asian J. Chem.* 2004, Vol. 16, P. 1194–1196.
3. *Kempin U., Hennig L., Knoll D.* et al. Moenomycin A. New Chemistry that allows to attach the Antibiotic to Reporter Groups, Solid Supports, and Proteins // *Tetrahedron.* 1997. Vol. 53. N 52. P. 1769–1790.
4. *Біла С., Капустей Г., Скоропад М.* Арилсульфонілювання халкону та дибензальацетону солями бісарендіазонію та SO_2 // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2009. Вип. 48. Ч. 2. С. 44–47.
5. *Chen Yu, Lam Yulin, Yee-Hing Lai.* Solid-Phase Synthesis of Pyrazolines and Isoxazolines with Sodium Benzenesulfinate as a Traceless Linker // *Organic Letters.* 2003. Vol. 5. N 7. P. 1067–1069.
6. *Біла С., Дзіковська М., Дрегер А., Кулеба Х.* Гетероциклізації на основі β -арилсульфонілкетонів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2015. Вип. 56. Ч. 2. С. 277–279.
7. *Біла С., Обушак М., Кобрин Л., Скоропад М.* Синтез 1,3,5-трифеніл-1*H*-піразолів з β -аренсульфоніл- α,β -ненасичених кетонів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2007. Вип. 48. С. 44–47.
8. *Біла С.* 5-Арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2008. Вип. 49. Ч. 2. С. 60–64.
9. *Сабат Н., Біла С., Кінжибало В., Дзіковська М.* Напівемпіричні дослідження структури 5-арилсульфоніл-1,5-Дифеніл-1-пентен-3-онів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2015. Вип. 56. Ч. 2. С. 259–265.

STUDIES OF CONDENSATION OF 5-ARYLSULPHONYL-1-PENTENE-3-ONES WITH ALDEHYDES

E. Bila, I. Shtender

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

By arylsulphonilation reaction of dibenzalacetone with arenediazonium salts and Sulphur oxide (IV) the 5-arylsulphonyl-1,5-diphenyl-1-pentene-3-ones were obtained. The CH-acidity of 5-arylsulphonyl-1,5-diphenyl-1-pentene-3-ones was investigated towards aldehydes: formaldehyde, benzaldehyde, salicylic aldehyde and 2,4-dimethylbenzaldehyde. The reactions was found to be crotonic condensation type occurring selectively on methylenic, but not on methyn group.

Key words: arenesulphonyl ketone, arenesulphonilation, condensation, CH-acid.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2016
Прийнята до друку 12.01.2016