

УДК 547.544

### АРИЛСУЛЬФОНІЛЮВАННЯ 3-(4-ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)-1-ФЕНІЛПРОПЕНОНУ

Є. Біла, М. Дзіковська, Х. Кулеба

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

Досліджено купрокаталітичну взаємодію 3-(4-диметиламінофеніл)-1-фенілпропенону з солями арендіазонію та SO<sub>2</sub>. З'ясовано, що реакція відбувається як арилсульфонілювання в α-положення до оксогрупи через утворення енольних форм 4-*N,N*-диметиламінобензиліденацетофенону.

*Ключові слова:* арилсульфони, аренсульфонілювання, бензиліденацетофенон, солі арендіазонію, купрокаталіз.

Відомо, що напрям купрокаталітичної взаємодії алкенів з солями арендіазонію визначений насамперед природою ненасиченого субстрату [1, 2]. Раніше з'ясовано, що купрокаталітична взаємодія β-феніл- та β-фурил-α,β-ненасичених кетонів з оксидом сульфуру (IV) відбувається як арилсульфонілювання в β-положення до оксогрупи [3–6]. Однак уведення диметиламіногрупи, як засвідчили наші попередні дослідження, суттєво змінює регіоселективність процесу – арилсульфонільна група вступає в α-положення, утворюються заміщені циклопентадієнони [7].

Арилювання в α-положення кетонів уперше описано Г. Меєрвейном [8]. Згодом виявлено, що реакція відбувається через енольну форму кетонів [9, 10]. Визначальним чинником у взаємодії енольних форм кетонів з хлоридами арендіазонію можна вважати структурні особливості кетонів – здатність до енолізації, стеричні утруднення, наявність та розмір замісника в α-положенні до оксогрупи.

Ми, продовжуючи дослідження в цьому напрямі, вивчали реакцію купрокаталітичного арилсульфонілювання 4-(*N,N*-диметиламіно)бензиліденацетофенону **1**. Реакцію проводили за класичною методикою арилсульфонілювання [6]. Індивідуальність речовин визначали методом тонкошарової хроматографії на незакріпленому шарі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системі елюентів CCl<sub>4</sub> – ацетон у різних співвідношеннях.

З'ясовано, що реакція відбувається за схемою, відмінною від описаної для незаміщеного халкону [6]. Застосування в реакції арилсульфонілювання 4-(*N,N*-диметиламіно)-бензиліденацетофенону **1** змінило її регіонапрямленість: арилсульфонільна група вступає в α-положення до оксогрупи. Сполуки **2** одержали з виходами 54–72 % (див. таблицю.). Склад і будову синтезованих речовин підтверджували даними елементного аналізу та ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії.



Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів арилсульфонілювання  
3-(4-диметиламінофеніл)-1-фенілпропенону

Номер сполуки	R	Вихід, %	T <sub>пл</sub> , °C	Знайдено, %					Брутто-формула	Обчислено, %				
				C	H	S	Br	N		C	H	S	Br	N
<b>2a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	54	87	70,02	5,56	7,98		3,36	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S	70,20	5,89	8,15		3,56
<b>2b</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	68–70	70,67	5,96	7,38		3,04	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S	70,73	6,18	7,87		3,44
<b>2c</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	59	93–95	58,28	4,46	6,64	16,76	2,49	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> BrNO <sub>3</sub> S	58,48	4,69	6,79	16,91	2,96
<b>2d</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66	80–82	62,89	4,93	7,08		6,09	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	63,00	5,06	7,31		6,39
<b>2e</b>	α-нафтил	63	74–76	76,02	5,54	6,00		2,59	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> S	76,27	5,62	6,17		2,70

Як уже зазначено, реакція  $\alpha,\beta$ -ненасичених оксосполук з солями арендіазонію без  $\text{SO}_2$  відбувається неоднозначно – в  $\alpha$ - або в  $\beta$ -положення, описано перебіг реакції і через енольну форму [8–11]. На підставі порівняння одержаних результатів з літературними даними з арилсульфонілювання незаміщеного халкону, можна стверджувати, що введення сильного електродонорного замісника – диметиламіногрупи – сприяє перебігу реакції через енольну форму, що і змінює регіонапрямленість процесу.

**Експериментальна частина.** Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записували на приладі Bruker (300 МГц), розчинник –  $\text{DMSO-d}_6$ . Продукти розділяли та очищали методом кристалізації з етилового чи ізопропілового спирту, діоксану. Індивідуальність речовин визначали методом тонкошарової хроматографії.

**Арилсульфонілювання 3-(4-диметиламінофеніл)-1-фенілпропенону (I).** У тришийкову круглодонну колбу, оснащену термометром, мішалкою, крапельною лійкою, газовивідною трубкою з лічильником бульбашок, поміщали 0,05 моль (I), 1,0 г хлориду купруму (II), 10 мл 30 % розчину  $\text{SO}_2$  в ацетоні. За постійного перемішування та температури 10–25 °C прикапували 0,05 моль розчину хлориду арендіазонію. Після припинення виділення азоту реакційну суміш перемішували ще 3 год, далі додавали 20 мл води. Продукти екстрагували петролейним ефіром, розчинник відганяли, одержані маслянисті продукти кристалізували з етанолу. Очищали продукти повторною кристалізацією.

1. Домбровский А.В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна // Успехи химии. 1984. Т. 53. Вып. 10. С. 1625–1647.
2. Біла Є., Обушак М. Механізм реакції ненасичених сполук з солями арендіазонію. Йон-радикальне приєднання до кратного зв'язку // Праці НТШ. Сер. хем. і біохем. 2011. Т. 25. С. 111–141.
3. Обушак Н.Д., Бучинский А.М., Билая Е.Е., Ганущак Н.И. Взаимодействие  $\beta$ -нитростирола и бензальацетона с арилдiazоний хлоридами в присутствии  $\text{SO}_2$  // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1405.
4. Bila E., Obushak M., Dzikovska M., Rybak C. Reaction of arenediazonium chlorides and sulfur(IV) oxide with (2E,6E)-2,6-dibenzylidenecyclohexanone and (2E,2'E)-3,3'-benzene-1,4-diyl-bis(1-phenylprop-2-en-1-one) // Chemistry & Chemical Technology. 2011. Vol. 5. N 3. P. 269–271.
5. Біла Є., Кобрин Л., Ганущак М., Скоропад М. Синтез  $\beta$ -арилсульфоніл- $\beta$ -фурилкетонів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2007. Вип. 48. С. 39–43.
6. Біла Є., Капустей Г., Скоропад М. Арилсульфонілювання халкону та дибензальацетону солями бісарендіазонію та  $\text{SO}_2$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2009. Вип. 50. Ч. 2. С. 222–225.
7. Біла Є., Гордійчук З., Кулеба Х. Взаємодія біс-(4-N,N-диметил-амінобензиліден)ацетону з солями арендіазонію і оксидом сульфуру (IV) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2012. Вип. 52. С. 267–271.
8. Meerwein H., Büchner E., van Emster K. Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf  $\alpha,\beta$ -ungeSättigte Carbonylverbindungen // J. prakt. Chem. 1939. Bd. 152. N 2. S. 237–266.

9. *Allard M., Levisalles J.* Chimie organometallique. I. Reaction de Meerwein. I. Etude stereochemique // Bull. Soc. Chim. France. 1972. N 5. P. 1921–1925.
10. *Allard M., Levisalles J.* Chimie organometallique. II. Reaction de Meerwein. II. Arylation des ketones // Bull. Soc. Chim. France. 1972. N 5. P. 1926–1931.
11. *Adel I.A., Salami B.A., Levisalles J., Rudler H.* Chimie organometallique. V. Reaction de Meerwein. III. Arylation de cetonnes et de leuers derives // Bull. Soc. Chim. France. 1976. N 5–6. P. 930–933.

### ARYLSULFONYLATION OF THE 3-(4-DIMETHYLAMINOPHENYL)-1-PHENYLPROPENONE

**E. Bila, M. Dzikovska, C. Kuleba**

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

We investigated arylsulfonylation of the 3-(4-dimethylaminophenyl)-1-phenylpropenone with arenediazonium salts and SO<sub>2</sub>. It was found that arylsulfonylation occurs in  $\alpha$ -position to the oxo group through the formation of enol forms of 3-(4-dimethylaminophenyl)-1-phenylpropenone.

*Key words:* arylsulfone, arylsulfonylation, arenediazonium salts, benzylideneacetophenone, arenediazonium salts, cuprocatalytic reactions.

### АРИЛСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ 3-(4-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-1-ФЕНИЛПРОПЕНОНА

**Е. Біла, М. Дзіковська, Х. Кулеба**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: ebila@txnet.com*

Исследовано купрокаталитическое взаимодействие 3-(4-диметиламинофенил)-1-фенилпропенона с солями арилдиазония и SO<sub>2</sub>. Установлено, что реакция протекает как арилсульфонилирование в  $\alpha$ -положение относительно оксогруппы через образование енольных форм 3-(4-диметиламинофенил)-1-фенилпропенона.

*Ключевые слова:* арилсульфоны, арилсульфонилирование, бензилиденацетофенон, соли арилдиазония, купрокатализ.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012