

УДК 547.544

КУПРОКАТАЛІТИЧНА ВЗАЄМОДІЯ ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОНУ З СОЛЯМИ АРЕНДІАЗОНІЮ ТА ТІОЦІАНАТОМ КАЛІЮ

Є. Біла, М. Дзіковська

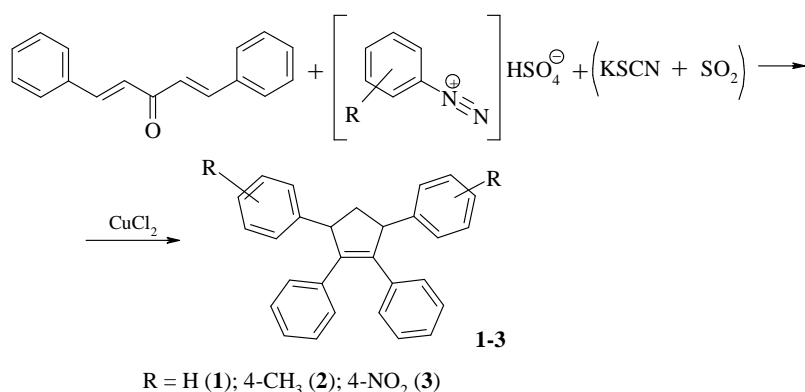
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: ebila@txnet.com

Досліджено взаємодію дибензальацетону з сульфатами арендіазонію, SO_2 та тіоціанатом калію. З'ясовано, що використання різних аніоноідних добавок не веде до утворення продуктів аніонарилювання. Реакція відбувається без участі SO_2 з утворенням 3,5-діарил-1,2-дифенілциклопентенів.

Ключові слова: дибензальацетон, солі арендіазонію, тіоціанат калію, циклопентан, купрокаталіз.

Мультикомпонентні реакції привертають щораз більшу увагу хіміків-синтетиків. Серед перетворень такого типу – купрокаталітична взаємодія ненасичених сполук з солями арендіазонію та нуклеофільними реагентами [1]. Раніше ми з'ясували, що дибензальацетон з хлоридами арендіазонію та SO_2 за наявності хлориду купруму (II) утворює продукти арилсульфонілювання за одним подвійним зв'язком – 5-арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они [2].

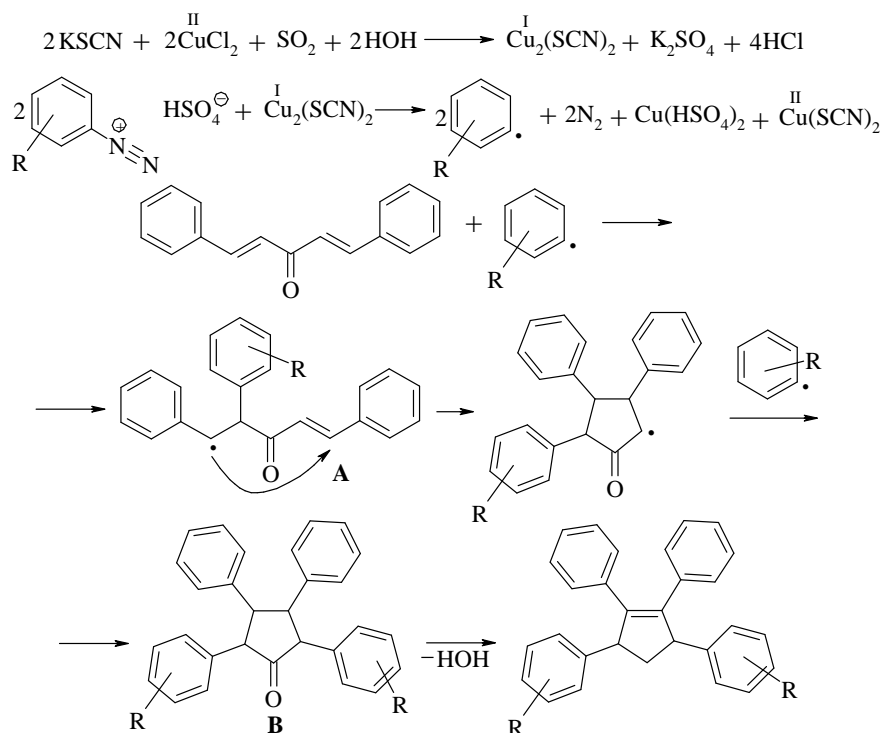
Для введення в цю реакцію тіоціанатогрупи ми досліджували взаємодію дибензальацетону з солями арендіазонію, SO_2 та тіоціанатом калію за умов купрокаталізу. Оксид сульфуру (IV) використовували у вигляді 30 % розчину в ацетоні. Як розчинник використовували середовище ацетон–вода 1:1. До реакційної суміші в процесі реакції додавали сульфати арендіазонію. Для реакції використовували ненасичену сполуку і сіль арендіазонію у співвідношенні 1:1. Унаслідок реакції планували одержати продукти тіоціанато- (або ізотіоціанато)-арилування.

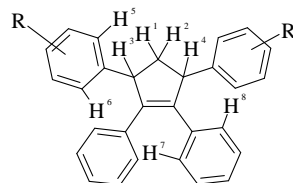


Процес проводили з охолодженням реакційної суміші, оскільки реакція екзотермічна. Індивідуальність отриманих речовин визначали методом тонкошарової хроматографії на незакріпленому шарі Al_2O_3 в системі гексан–ацетон 1 : 1. До складу сполук не входить сульфур (див. таблицю). Окрім того, у ІЧ спектрі нема смуг поглинання в ділянці 2 050–2 200 cm^{-1} , які є характеристичними для груп SCN та CNS. Нема також смуг поглинання карбонільної та тіокарбонільних груп, сульфо- та ціаногруп. На підставі одержаних спектральних характеристик можемо стверджувати, що утворення продуктів **1-3** відбувається без участі оксиду сульфуру (IV) та тіоціанат-іона з утворенням 3,5-діарил-1,2-дифенілциклопентенів. Продукти реакції отримували з виходом 35–55 % (див. таблицю).

У спектрі ЯМР 1H сполуки з $R = H$ (**1**) є дублети дублетів при 5,74 м.ч. і 5,53 м.ч. (2H, CH_2). Мультиплет у ділянці 7,05–7,95 м.ч. (22 H) характеризує наявність чотирьох фенільних ядер, сигнали яких перекриваються з сигналами двох третинних бензиліденових протонів. У рамках мультиплету спостерігаємо два дублети при 7,92 м.ч. (2H, H^7 і H^8) та при 7,74 м.ч. (2H, H^5 і H^6), які можна зачислити до *орто*-протонів двох типів фенільних ядер. У мас-спектрі одержаного продукту є пік молекулярного йона з m/z 372.

Імовірно, реакція відбувається за такою схемою:



3,5-Діарил-1,2-дифенілциклопентени **1–3**

Сполука	R	Вихід, %	$T_{пл}$, °C	Знайдено, %			Брутто-формула	Обчислено, %		
				C	H	N		C	H	N
1	H	55	132–134*	93,63	6,40		$C_{29}H_{24}$	93,31	6,49	
2	4-CH ₃	34	135–136	93,05	6,99		$C_{31}H_{28}$	92,95	7,05	
3	4-NO ₂	45	148	75,47	4,68	6,12	$C_{29}H_{22}N_2O_4$	75,31	4,79	6,06

* Літ. дані [4] – 134–135 °C.

Очевидно, що на першій стадії реакції утворюється арильний радикал, який взаємодіє з дибензальацетоном, даючи проміжний радикал **A**, який надалі внутрішньомолекулярно циклізується з утворенням продукту **B**. Цікаво, що атака арильного радикала відбувається у β -положення до оксогрупи. Такий перебіг процесу раніше вже був описаний для реакції арилювання оксополук [3]. Кінцеві продукти **1-3** утворюються, імовірно, внаслідок дегідратації попередньо утвореного продукту **B**, яка відбувається під дією сильної мінеральної кислоти, що є в реакційному середовищі.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H записували на приладі Bruker (300 МГц), розчинник – ДМСО- d_6 . Хімічні зсуви (δ , м.ч.) наведено стосовно сигналу ДМСО (2,50 м.ч.). ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі Specord 75 IR в CHCl_3 . Продукти розділяли та очищали методом кристалізації з етилового, ізопропілового спирту, діоксану, гексану. Індивідуальність речовин визначали методом тонкошарової хроматографії.

3,5-Діарил-1,2-дифенілциклопентени 1-3. У тришийкову круглодонну колбу, оснащену термометром, мішалкою, крапельною лійкою, газовивідною трубкою з лічильником бульбашок, поміщали 0,01 моль дибензальацетону, 1,0 г хлориду купруму (II), 10 мл 30% розчину SO_2 в ацетоні. За постійного перемішування та температури 10–25 °C одночасно додавали маленькими порціями 0,05 моль тіоціанату калію та прикапували 0,05 моль розчину сульфату 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. Біла Є., Ганущак М. Аренсульфонілювання заміщених арилетенів // Праці НТШ. Сер. хем. і біохем. 2003. Т. 10. С. 76–89.
 2. Біла Є.Є. 5-Арилсульфоніл-1,5-дифеніл-1-пентен-3-они // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 2. С. 60–64.
 3. Allard M., Levisalles J. Chimie organometallique. Reaction de Meerwein-II. Arylation des cetonnes // Bull. Soc. Chim. France. 1972. N 5. P. 1921–1931.
 4. Dürr H. Photochemie von bicyclen I: Photolyse von bicyclo [3.1.0] hexene-derivaten (1) // Tetrahedron Lett. 1966. N 47. P. 5829–5836.

**CUPROCATALYTIC INTERACTION OF THE BIS(BENZYLIDENE)ACETONE
WITH ARENEDIAZONIUM SALTS AND POTASSIUM THIOCYANATE****E. Bila, M. Dzikovska**

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

The reaction of the bis(benzylidene)acetone with arenediazonium sulfates and potassium thiocyanate was investigated. The use of different anionoid additions does not lead to the formation of anionarylation products. It was shown that the reaction takes place without participation of SO_2 and 3,5-diaryl-1,2-diphenylcyclopentenes were obtained.

Key words: arenediazonium salts, bis(benzylidene)acetone, potassium thiocyanate, cuprous catalytic reaction, 3,5-diaryl-1,2-diphenylcyclopentenes.

**КУПРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОНА
С СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТИОЦИАНАТА КАЛИЯ****Е. Біла, М. Дзіковська**

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

Исследовано взаимодействие дибензальацетона с сульфатами арилдиазония, SO_2 и тиоцианатом калия. Использование различных анионоидных добавок не ведет к образованию продуктов анионирлирования. Установлено, что реакция происходит без участия SO_2 с образованием 3,5-диарил-1,2-дифенилциклопентенов.

Ключевые слова: соли арилдиазония, дибензилиденацетон, тиоцианат калия, купрокатализ, 3,5-диарил-1,2-дифенилциклопентены.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011