

УДК 547.544

ВЗАЄМОДІЯ БІС-(4-*N,N*-ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗИЛІДЕН)АЦЕТОНУ З СОЛЯМИ АРЕНДІАЗОНІЮ І ОКСИДОМ СУЛЬФУРУ (IV)

Є. Біла, З. Гордійчук, Х. Кулеба

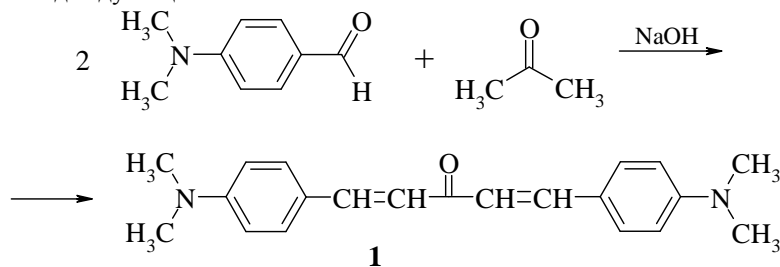
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: ebila@txnet.com

Арилсульфонілювання *bis*-(4-*N,N*-диметилбензиліден)ацетону відбувається по обох подвійних зв'язках і завершується утворенням продукту циклізації, який окиснюється хлоридом купруму (II) до чотиризаміщених циклопентадієнонів – 2,5-*bis*-арилсульфоніл-3,4-*bis*-(4-*N,N*-диметиламіно-феніл)циклопентадієнонів.

Ключові слова: дибензальацетон, солі арендіазонію, купрокаталіз, арилсульфонілювання, циклопентадієнон.

Солі арендіазонію часто використовують у молекулярному дизайні органічних сполук різних класів. Перспективною є мультикомпонентна модифікована реакція Меєрвейна за участю оксиду сульфуру(IV) [1, 2]. Взаємодія α,β -ненасичених кетонів з солями арендіазонію та SO₂ вивчена не систематично, у літературі є суперечливі дані про регіоселективність реакції, не досліджено стереохімії процесу. Крім того, процес ускладнюється тим, що у взаємодії можуть брати участь і енольні форми кетонів. Особливо цікаві об'єкти дослідження – енони, що містять халконовий скелет. Халконовий фрагмент виконує в організмі низку важливих функцій у складі ферменту халконсинтази [3]. Введення арилсульфонільної групи в молекулу халкону підвищує фізіологічну активність сполуки, а це, з одного боку, дає змогу одержувати поліфункційні сполуки, з іншого, – веде до особливостей у перебігу реакції.

Вихідний заміщений халкон **1** синтезували конденсацією *N,N*-диметил-амінобензальдегіду з ацетоном за схемою

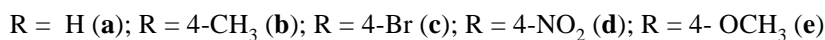
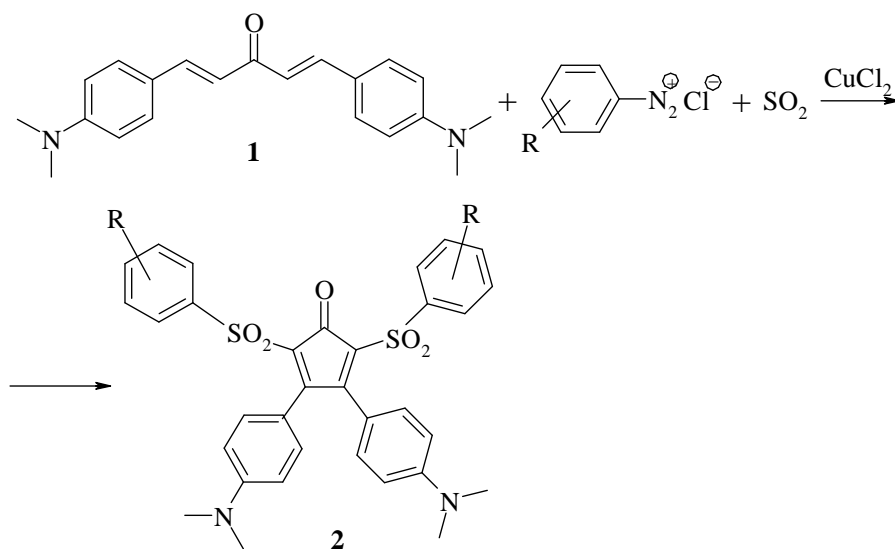


Арилсульфонілювання сполуки **1** проводили солями арендіазонію за наявності оксиду сульфуру(IV) в умовах купрокаталізу [4]. Оксид сульфуру (IV) використовували у вигляді 25–30 % розчину в ацетоні. Температура реакції – 22–25 °С. Зважаючи на наявність у молекулі алкену двох подвійних зв'язків, використовували різні співвідношення реагентів (співвідношення мономеру і солі арендіазонію 1:1, 1:2 та 1:4) та п'ятикратний надлишок SO₂.

Одержували кристалічні продукти, які очищали перекристалізацією з етанолу чи ізопропанолу. Індивідуальність речовин визначали методом тонкошарової хроматографії на незакріпленому шарі Al_2O_3 в системі елюентів CCl_4 -ацетон у різних співвідношеннях.

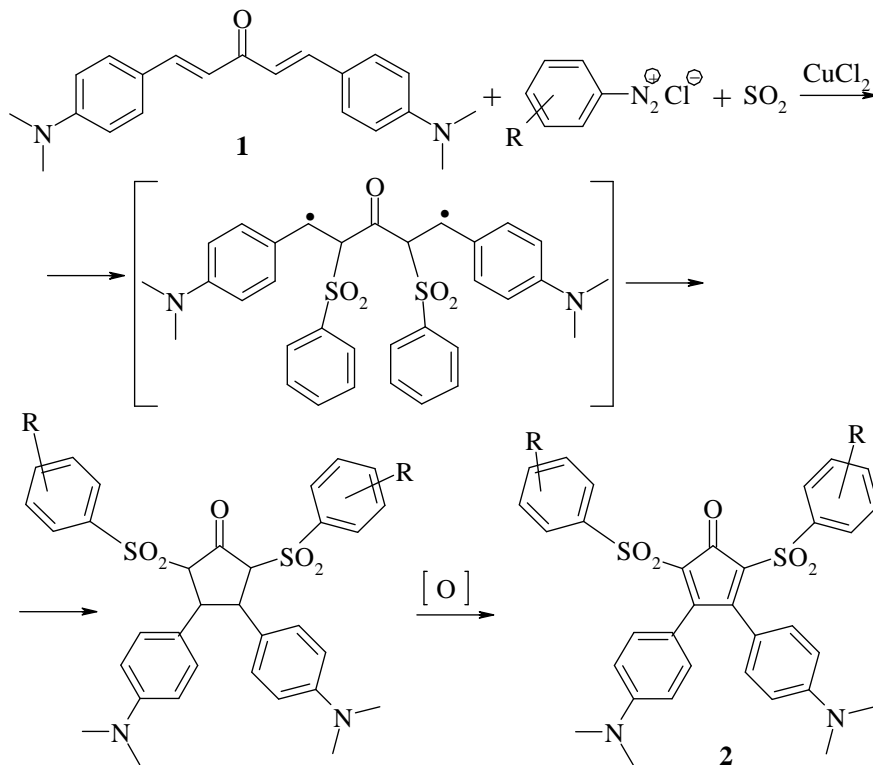
Відомо, що арилсульфонілювання незаміщеного дибензиліденацетону відбувається з утворенням продуктів приєднання арилсульфонільної групи та атома гідрогену по β -положенню до оксогрупи [4, 5] і за участю лише одного подвійного зв'язку. Однак дані елементного аналізу свідчать про наявність у молекулі продукту арилсульфонілювання двох арилсульфонільних груп. Спектри ЯМР ^1H дають ще більш неочікувані результати: у спектрах, крім сигналів протонів N,N -диметиламіногрупи, нема сигналів аліфатичних протонів, а це засвідчує, що продукти гідрогенарилсульфонілювання не утворюються. А у слабкому полі є групи сигналів, що відповідають двом типам фенільних ядер.

З'ясовано, що арилсульфонілювання відбувається за двома подвійними зв'язками з циклізацією: утворюються циклопентадієнони **2 a-e**.



Сполуки **2** утворюються з виходами 35–50 % (див. таблицю). Склад і будову синтезованих речовин підтверджували даними елементного аналізу та спектральними методами.

Для сполук, одержаних з використанням 4-нітро-, 4-бром- та 4-метоксифенілдіазонійхлоридів, у спектрах ЯМР ^1H у слабкому полі спостерігаємо лише дублети. Для сполук, отриманих з 4-нітро- та 4-метоксифенілдіазонійхлоридів, сигнал метильних протонів групи $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ є при 4,32 (с, 12H) та 4,90 і 4,85 м.ч. (два с, $2 \times 6\text{H}$). відповідно. Для сполуки, отриманої з 4-бромфенілдіазонійхлориду, цей сигнал зсувається у сильніше поле і виявляється при 2,52 м.ч. (с, 12 H). З огляду на результати елементного аналізу та спектрів ЯМР ^1H вважаємо, що арилсульфонілювання 4,4'-*bis*-(N,N -диметилбензаль)ацетону **1** відбувається за такою схемою:

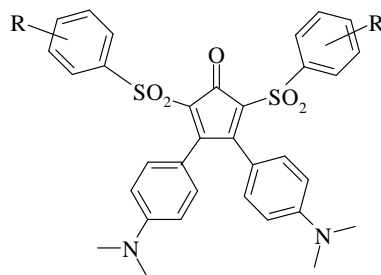


Можливо, такий перебіг реакції зумовлений утворенням стабільних радикалів бензильного типу. Отже, реакція регіоселективна – арилсульфонільна група вступає в α -положення до оксогрупи по обох подвійних зв'язках і завершується утворенням продукту циклізації, який окиснюється хлоридом купруму(II) до чотирізаміщеного циклопентадієнону **2**.

Взаємодія *bis*-(4-*N,N*-диметилбензиліден)ацетону **1 з хлоридами арендіазонію і оксидом сульфуру (IV).** У тришийкову круглодонну колбу, оснащену термометром, мішалкою, газовідвідною трубкою з лічильником бульбашок і крапельною лійкою, поміщають 0,02 моль *bis*-(4-*N,N*-диметилбензиліден)ацетону **1**, 2 г хлориду купруму(II), 50 мл 33 % розчину SO₂ в ацетоні. За постійного перемішування прикrapують 0,04 моль хлориду арендіазонію. Реакцію проводять у температурному режимі 20–25 °С. Після припинення виділення азоту в реакційну суміш доливають воду. Осад відфільтровують на лійці Бюхнера і промивають водою. Продукти перекристалізують з етанолу чи ізопропанолу.

1. Найдан В.М., Найдан Г.Д., Литвин Г.В. Двоокись сери в реакції Меєрвейна // Журн. органіч. хімії. 1978. Т. 14. Вып. 12. С. 2622–2623.

2,5-Біс-арилсульфоніл-3,4-біс-(4-*N,N*-диметиламінофеніл)циклопентадієнони **2a-e**



Номер сполуки	R	Вихід, %	T _{пл} , °C	Знайдено, %					Брутто-формула	Обчислено, %				
				C	H	S	Hal	N		C	H	S	Hal	N
2a	H	50	98	66,08	4,78	10,49	–	4,55	C ₃₃ H ₃₀ N ₂ O ₅ S ₂	66,20	5,05	10,71	–	4,68
2b	4-CH ₃	35	68	66,84	5,09	9,93	–	4,16	C ₃₅ H ₃₄ N ₂ O ₅ S ₂	67,07	5,47	10,23	–	4,47
2c	4-Br	47	70–72	52,21	3,59	8,21	21,00	3,54	C ₃₃ H ₂₈ BrN ₂ O ₅ S ₂	52,39	3,73	8,48	21,12	3,70
2d	4-NO ₂	42	95	57,02	4,01	8,34	–	7,88	C ₃₃ H ₂₈ N ₄ O ₉ S ₂	57,55	4,10	9,31	–	8,13
2e	4-OCH ₃	40	91–92	63,29	4,85	8,93	–	3,98	C ₃₅ H ₃₄ N ₂ O ₇ S ₂	63,81	5,20	9,73	–	4,25

2. Біла Є., Ганущак М. Аренсульфонілювання заміщених арилетенів // Праці НТШ. Сер. хем. і біохем. 2003. Т. 10. С. 76–89.
3. Brown T., Holt H.Jr., Lee M. Synthesis of biologically Active Heterocyclic Stilbene and Chalcone Analogs of Combretastatin // Top Heterocycl. Chem. Berlin Heidelberg. Springer-Verlag. 2006. Published online; 15.02.2006. P.26. doi 10.1007/7081–003.
4. 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.
5. Bila E., Obushak M., Dzikovska M., Rybak C. Reaction of arenediazonium chlorides and sulfur (IV) oxide with (2*E*,6*E*)-2,6-dibenzylidenecyclohexanone and (2*E*,2'*E*)-3,3'-benzene-1,4-diyl-bis(1-phenylprop-2-en-1-one) // Chem. Chem. Technol. 2011. Vol. 5. N 3. P. 269–271.

CUPROUS CATALYTIC REACTION OF THE *BIS*-(4-*N,N*-DIMETHYL-AMINO BENZYLIDENE)ACETONE WITH ARENEDIAZONIUM SALTS AND SULFUR DIOXIDE

E. Bila, Z. Gordiychuk, C. Kuleba

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

We investigated that arylsulfonylation of the *bis*-(*N,N*-dimethylbenzylidene)acetone takes place by two double bonds, and leads to formation of cyclization products – 2,5-diarylsulfonyl-3,4-*bis*-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl) cyclopentadienones.

Key words: arenediazonium salts, *bis*-(4-*N,N*-dimethylaminobenzylidene)acetone, arylsulfonylation, cyclopentadienone.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *BIS*-(4-*N,N*-ДИМЕТИЛБЕНЗИЛИДЕН)АЦЕТОНА С СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ И ОКСИДОМ СЕРЫ (IV)

Е. Біла, З. Гордійчук, Х. Кулеба

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

Арилсульфонилирование *bis*-(4-*N,N*-диметилбензилиден)ацетона происходит по обоим двойным связям и завершается образованием продуктов циклизации, которые окисляются хлоридом купрума(II) в замещенные циклопентадиеноны – 2,5-*bis*-арилсульфонил-3,4-*bis*-(4-*N,N*-диметиламинофенил) циклопентадиеноны.

Ключевые слова: соли арилдиазония, *bis*-(4-*N,N*-диметилбензаль)ацетон, арилсульфонилирование, циклопентадиенон.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011