

УДК 547.544

ВЗАЄМОДІЯ КОРИЧНОГО АЛЬДЕГІДУ З СОЛЯМИ АРЕНДІАЗОНІЮ І ОКСИДОМ СУЛЬФУРУ (IV)

М. Дзіковська, З. Гордійчук, Є. Біла

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

Досліджено купрокаталітичну взаємодію коричневого альдегіду з солями арендіазонію та SO₂. З'ясовано, що реакція арилсульфонілювання відбувається в α-положенні до оксогрупи – утворюються 2-арилсульфоніл-3-фенілпропанали.

Ключові слова: арилсульфони, арилсульфонілювання, коричневий альдегід, солі арендіазонію, купрокаталіз.

Вперше взаємодія α,β-ненасичених кетонів з солями арендіазонію описана в праці [1]. Пізніше з'ясовано [2–4], що такі реакції відбуваються неоднозначно – ненасичені оксополуки вступають у реакцію арилювання або хлорарилування. Автори [5] розробили умови одержання продуктів хлорарилування акролеїну з помірним виходом. Реакцію акролеїну з хлоридами арендіазонію проводили у водно-ацетоному середовищі, використовуючи як каталізатор CuCl₂, одержали 3-арил-2-хлорпропанали. З'ясовано, що на результаті реакції суттєво впливає рН середовища. Проведення реакції у двофазовій системі сприяє утворенню продуктів і полегшує виділення кінцевих сполук [6].

Загалом α,β-ненасичені карбонільні сполуки в реакції з арендіазонійхлоридами можуть утворювати продукти як хлорарилування, так і арилювання. Наприклад, у разі використання бензальацетону утворюються обидва продукти [2, 3]. У цьому випадку хлорарилування відбувається як приєднання арильної групи в α-, а атома хлору – у β-положенні до оксогрупи [2–4]. Арилювання може відбуватися і як 1,4-приєднання до спряженої системи C=C–C=O [7]. Залежно від стабільності перехідного стану чи інтермедіату реакції C=C зв'язок може мігрувати.

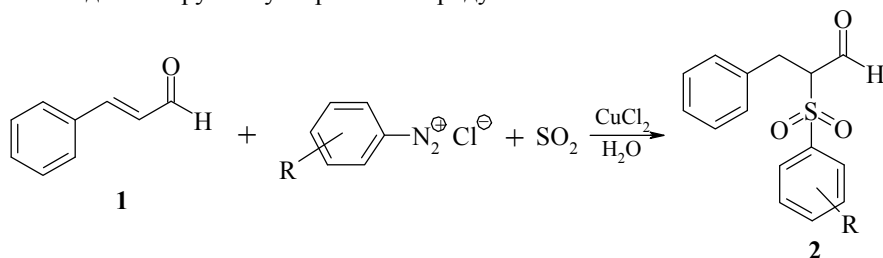
Отже, будова α,β-ненасиченої оксополуки впливає на перебіг реакції з арендіазонієвими солями. Ми дослідили взаємодію коричневого альдегіду з арендіазонійхлоридами і SO₂.

З'ясовано, що хлориди арендіазонію реагують з коричневим альдегідом **1** та SO₂ в умовах купрокаталізу за температури 22–25 °С з виділенням азоту. Оксид сульфуру (IV) використовували у вигляді 25–30 % розчину в ацетоні.

Індивідуальність утворених продуктів визначали методом тонкошарової хроматографії на незакріпленому шарі Al₂O₃ в системі елюентів CCl₄ : ацетон за різних співвідношень реагентів.

Виявлено, що внаслідок реакції відбувається приєднання арилсульфонільної групи й атома водню до подвійного зв'язку, причому регіонапрямленість реакції така

ж, як і у випадку диметилзаміщених халконів: арилсульфонільна група вступає в α -положення до оксогрупи й утворюються продукти **2a-d**.



R = H (**a**); 4-CH₃ (**b**); 4-Br (**c**); 4-NO₂ (**d**)

Виходи отриманих продуктів, їхні температури плавлення та результати елементного аналізу наведені в таблиці. Будову сполук **2** підтверджують дані ЯМР ¹H-спектроскопії.

У спектрах ЯМР ¹H є сигнали в ділянці 9,60–9,70 м.ч. (д, 1H), що відповідають альдегідному протону, та ароматичних ядер у ділянці 7,2–7,9 м.ч. Сигнали аліфатичних протонів свідчать про можливість утворення енольних форм сполук **2** в розчині ДМСО. Зазначимо, що дублет альдегідного протона є ознакою арилсульфонілювання в α -положення до оксогрупи. Дублет для цього протона можливий тільки у випадку утворення продукту **2**.

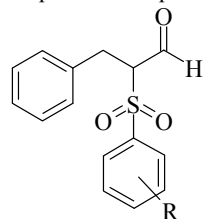
Для сполуки, отриманої взаємодією альдегіду **1** з 4-толідіазоній хлоридом, чітко простежуються сигнали, характерні для АВХ-системи, яка відповідає угрупованню СН–СН₂: два дублети дублетів у ділянці 3,20–3,38 м.ч. (2H, СН₂), та дублет дублетів при 4,97 м.ч. (1H, СН).

Одержані продукти арилсульфонілювання є цікавими об'єктами для досліджень у реакціях з іншими біфункціональними сполуками, оскільки така взаємодія часто завершується утворенням циклічних систем.

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.

2-Арилсульфоніл-3-фенілпропаналі 2–3. У тришайкову круглодонну колбу, оснащену термометром, мішалкою, крапельною лійкою, газовивідною трубкою з лічильником бульбашок, поміщали 0,01 моль коричневого альдегіду, 1,0 г хлориду купруму (II), 10 мл 30 % розчину SO₂ в ацетоні. За постійного перемішування та температури 10–25 °С прикапували 0,01 моль розчину хлориду арендіазонію. Після припинення виділення азоту реакційну суміш перемішували ще 4 год, додавали 30 мл води. Продукти екстрагували петролейним ефіром, розчинник відганяли, одержані продукти кристалізували з етанолу. Очищали продукти повторною кристалізацією.

Виходи і фізико-хімічні характеристики 2-арилсульфоніл-3-фенілпропаналів



Номер сполуки	R	Вихід, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Знайдено, %					Брутто-формула	Обчислено, %				
				C	H	S	Br	N		C	H	S	Br	N
2a	H	45	124	65,07	4,97	11,37			$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$	65,67	5,14	11,69		
2b	4- CH_3	53	117	66,14	5,08	10,73			$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$	66,64	5,59	11,12		
2c	4-Br	40	121	50,81	3,01	8,87	21,98		$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrO}_3\text{S}$	51,00	3,71	9,08	22,62	
2d	4- NO_2	43	132	56,02	4,01	9,94		4,13	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$	56,42	4,10	10,04		4,39

1. *Meerwein H., Büchner E., van Emster K.* Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen // *J. Prakt. Chem.* 1939. B. 152. N 2. S. 237–266.
2. *Allard M., Levisalles J.* Chimie organometallique. II. Reaction de Meerwein. II. Arylation des ketones // *Bull. Soc. Chim. France.* 1972. N 5. P. 1926–1931.
3. *Adel I. Al., Salami B.A., Levisalles J., Rudler H.* Chimie organometallique. V. Reaction de Meerwein. III. Arylation de cetonnes et de leurs derives // *Bull. Soc. Chim. France.* 1976. N 5–6. P. 930–933.
4. *Adel I. Al., Salami B.A., Levisalles J., Rudler H.* Chimie organometallique. VI. Reaction de Meerwein. IV. Aspects mecanistiques // *Bull. Soc. Chim. France.* 1976. N 6. P. 934–938.
5. *Обушак Н.Д., Матійчук В.С., Васыльшин Р.Я. Остапюк Ю.В.* Синтез гетероциклов на основе продуктов арилирования непредельных соединений. X. 3-Арил-2-хлорпропанами – реагенты для синтеза производных 2-амино-1,3-тиазола // *Журн. орган. химии.* 2004. Т. 40. Вып. 3. С. 412–417.
6. *Обушак Н.Д., Матійчук В.С., Гануцук Н.И.* Синтез гетероциклов на основе продуктов аниоарилирования непредельных соединений. I. 2-Амино-5-арилметил-1,3-тиазолы // *Журн. орган. химии.* 1997. Т. 33. Вып. 7. С. 1081–1083.
7. *Molinaro C., Mowat J., Gosselin F. et al.* A Practical Syntesis of α -Aryl Methyl Ketones via Transition-Metal-Free Meerwein arylation // *J. Org. Chem.* 2007. Vol. 72. N 5. P. 1856–1858.

REACTION OF THE CINNAMALDEHYDE WITH ARENEDIAZONIUM SALTS AND SULFUR DIOXIDE

M. Dzikovska, Z. Gordiychuk, E. Bila

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

The reaction of the cinnamaldehyde with arenediazonium salts and SO₂ was investigated. It was shown that arylsulfonylation occurs in the α -position to oxogroup and the 2-arylsulfonyl-3-phenylpropanals were formed.

Key words: arenediazonium salts, cinnamaldehyde, arylsulfone, arylsulfonylation, arenediazonium salts, cuprocatalytic reactions.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА С СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ И ДВУОКИСЬЮ СЕРЫ

М. Дзиковска, З. Гордийчук, Е. Биля

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

Исследовано купрокаталитическое взаимодействие коричневого альдегида с солями арилдiazония и SO₂. Установлено, что реакция арилсульфонирования происходит по α-положению к оксогруппе – образуются 2-арилсульфонил-3-фенилпропанами.

Ключевые слова: арилсульфоны, арилсульфонирование, коричневый альдегид, соли арилдiazония, купрокатализ.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012