

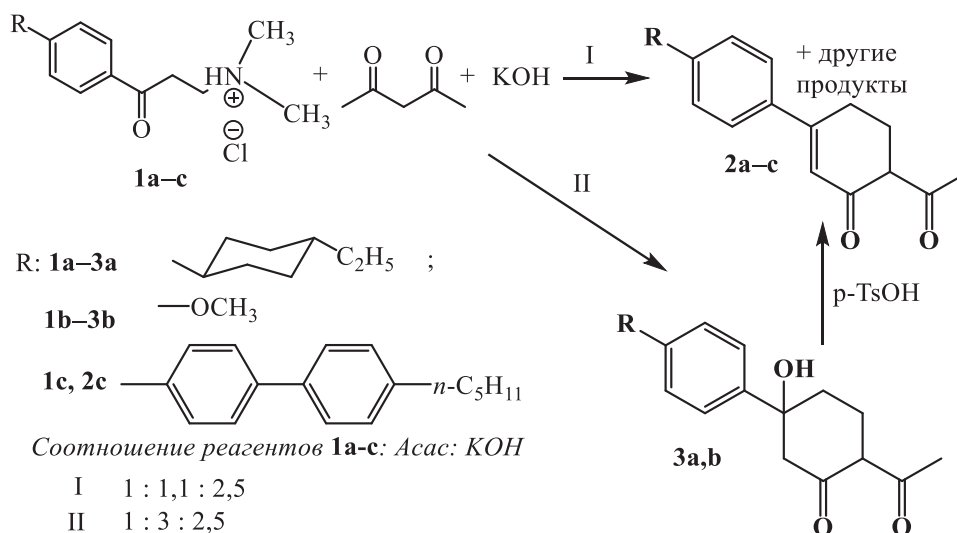
Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. кафедрой;
В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.;
Д.И. Макуцня, студ. (БГТУ, г. Минск)

АННЕЛИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛОВ К 6-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНАМ

Конденсация солей Манниха с 1,3-дикарбонильными соединениями является классическим методом получения широкого ряда замещенных циклогекс-2-енонов.

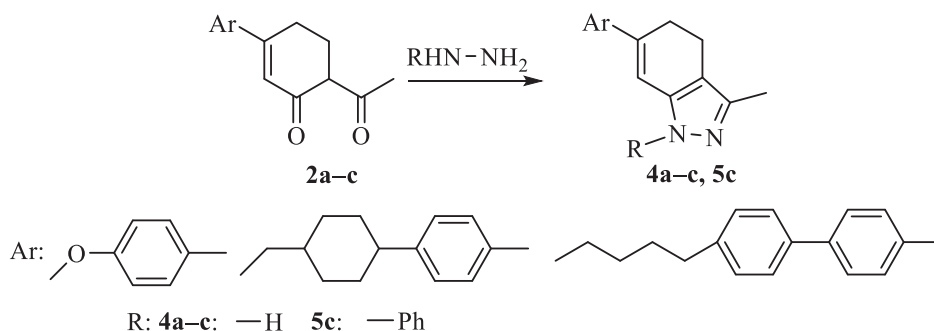
В рамках систематических исследований в области направленного органического синтеза функционализированных циклогекс-2-енонов, проводимых на кафедре органической химии БГТУ, ранее нами была разработана препаративная методика синтеза 3-арил-6-ацетилциклогексен-3-онов [1, 2] реакцией солей Манниха **1a–c** с ацетилацетоном, позволяющая получать 3-арилзамещенные циклогексен-3-оны с ацетильной группой в положении 6 **2a–c**, как с выделением промежуточных альделей **3a, b**, так и прямой реакцией.

Синтезированные 3-арил-6-ацетилциклогексен-3-оны **2a–c** представляют собой, по существу, новые 1,3-дикарбонильные соединения, оксо-группы которых разделены третичным атомом углерода, входящим в циклогексановое кольцо.



Синтетический потенциал этих соединений представляет значительный интерес, поскольку вовлечение в реакции карбонильных групп циклогексенового кольца и боковой цепи открывает перспективы аннелирования пяти и шестичленных гетероциклических систем с формированием би- и трициклических карбо- и гетероциклов.

С целью исследования синтетического потенциала 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов в качестве исходных субстратов для получения новых конденсированных гетероциклических соединений проводилась реакция между 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонами **2a–c** и N-нуклеофилами, в качестве которых использовали гидразин и фенилгидразин в среде кипящего метанола. Реакция протекала в течение 30 мин, промежуточный контроль за ходом реакции осуществлялся при помощи тонкослойной хроматографии. После завершения реакции смесь охлаждалась, при этом 6-арилзамещенные 4,5-дигидроиндазолы **4a–c**, **5c** кристаллизовались и выделялись фильтрованием.



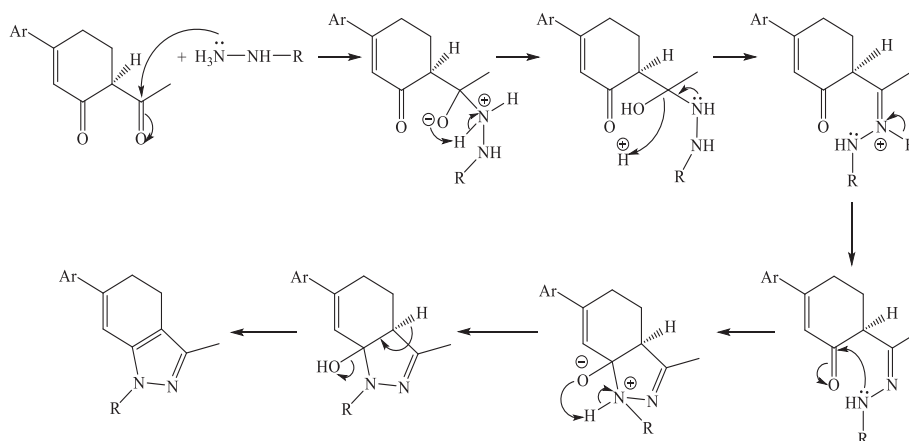
В итоге были выделены 3-арилзамещенные-4,5-дигидро-1H-индазолы **4a–c** с выходами 71–89 % и N-фенилзамещенный индазол **5c** с выходом 95 %. Строение полученных соединений было подтверждено при помощи ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии [3].

Так, в ИК спектре соединения **4b**, записанного в таблетке KBr, отсутствуют полосы валентных колебаний карбонильных групп в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характерные для исходных субстратов.

Присутствие пиразольного цикла подтверждается наличием полос валентных колебаний связи N–H при 3134 и 3150 см^{-1} , а также характеристических полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями связей C–H метильной группы и бензольного кольца, а также скелетными колебаниями последнего в ожидаемых типичных диапазонах.

Оценка химических сдвигов и интегральной интенсивности сигналов в спектрах ^1H -ЯМР, числа и расположения сигналов в спектрах ^{13}C -ЯМР соединений **4a–c**, **5b** дает основания утверждать о соответствии их структур полученным спектральным характеристикам.

Предполагаемый механизм реакции 3-арил-6-ацетилциклогексен-3-онов с гидразином и фенилгидразином включает нуклеофильную атаку карбонильной группы основным атомом азота с последующим образованием промежуточного гидразона, который претерпевает внутримолекулярную циклизацию с участием карбонильной группы циклогексенового кольца.



Таким образом, можно утверждать, что разработана препаративная методика синтеза 4,5-дигидроиндазолов на основе синтезированных ранее 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов. В ходе работы было обнаружено, что целевые вещества способны люминесцировать в ультрафиолетовом диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка метода синтеза 3-арил-6-ацетилциклогексен-2-онов / Н. М. Кузьменок [и др.] // Технология органических веществ : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 143–145.
2. Макуценя Д. И., Кузьмина М. М. Синтез и строение 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов / В сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) (21–22 апреля 2022 г., Красноярск). СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2022. – С. 463–465.
3. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Дж. Дж. Ли, Ф. Бюльманн, К. Афольтер. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.