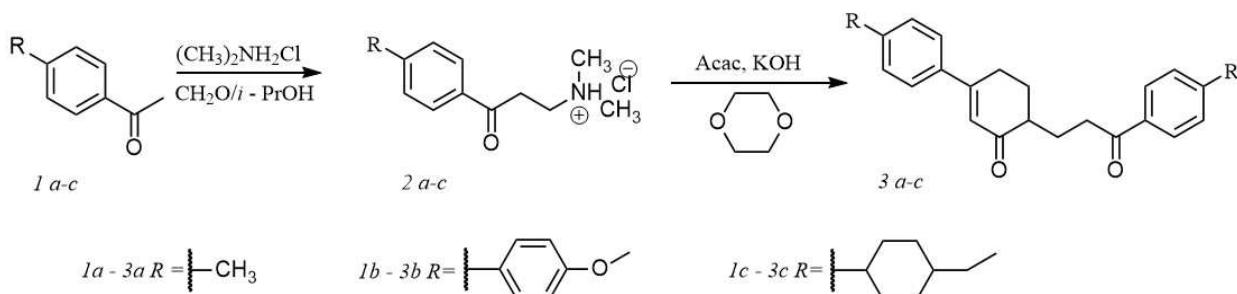


СИНТЕЗ 3-АРИЛ-6-(β -АРОИЛЭТИЛ)ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ РЕАКЦИЕЙ СОЛЕЙ МАННИХА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

С целью изучения возможности использования ацетилацетона в циклоконденсации с ненасыщенными кетонами в данной работе исследована реакции указанного С-нуклеофила с солями Манниха. Последние использовались в качестве синтетических эквивалентов ненасыщенных кетонов и были синтезированы по одноименной реакции аминометилированием *пара*-замещенных ацетофенононов *1a-c* параформом и гидрохлоридом диметиламина в условиях кислотного катализа [1, с.215]. Исходные соли Манниха *2a-c* были выделены в виде белых кристаллических веществ с выходами 80–86 %.

Далее полученные соединения вводились в реакцию конденсации с ацетилацетоном (Acac) в присутствии гидроксида калия в мольном соотношении 1:1:2,5 в кипящем диоксане. Для промежуточного контроля за ходом реакции использовалась тонкослойная хроматография (ТСХ), при этом анализируемые пробы нейтрализовались 10% серной кислотой и экстрагировались диэтиловым эфиром. Через 4 ч реакционная смесь обрабатывалась аналогичным образом.



Установлено, что в качестве основных продуктов реакции, наряду с другими аддуктами, с выходами 12–42 % образуются 3-арил-6-(β -ароилэтил)циклогекс-2-еноны *3a-c*. Структура соединений *2a-c* – *3a-c* подтверждена с помощью ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии [2].

Образование продуктов *3a-c* можно объяснить следующим образом. Изначально соль Манниха превращается в основание Манниха (расходуется 1 эквивалент гидроксида калия), после чего под действием основания при нагревании отщепляется молекула диметиламина и образуется винилкетон. Присоединение енольной формы Acac к еноновой системе ведет к замещенному β -дикетону, енолят-ион которого выступает в качестве С-нуклеофила по отношению к ещё одной молекуле винилкетона. Полученный интермедиат претерпевает внутримолекулярную циклизацию и кислотное расщепление с образованием конечных продуктов *3a-c*. Следует отметить, что последовательность последних трансформаций до конца не выяснена, однако выделение 1-(4-метоксифенил)гексан-1,5-диона в реакции соединения *2a* с Acac дает основание предположить, что кислотное расщепление предшествует конденсации.

ЛИТЕРАТУРА

- Ли Дж.Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж.Дж. Ли. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
- Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Дж.Дж. Ли, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.