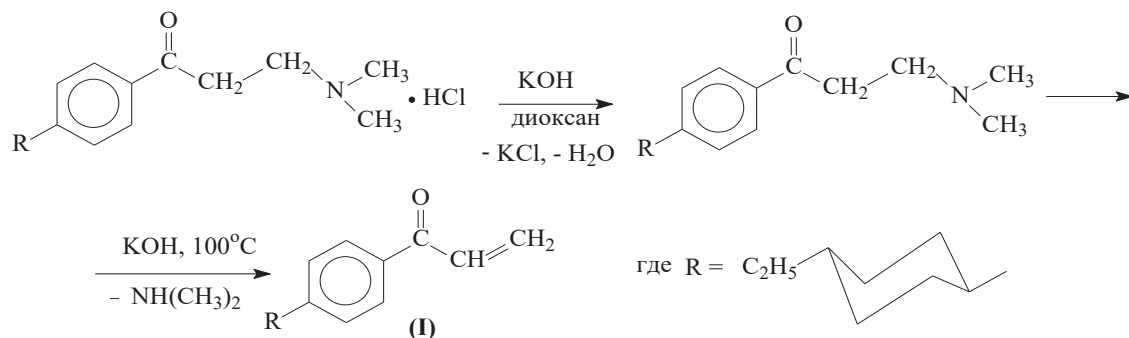


О.Я. Толкач, канд. техн. наук, доц.;
 Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
 С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. орг. химии;
 В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

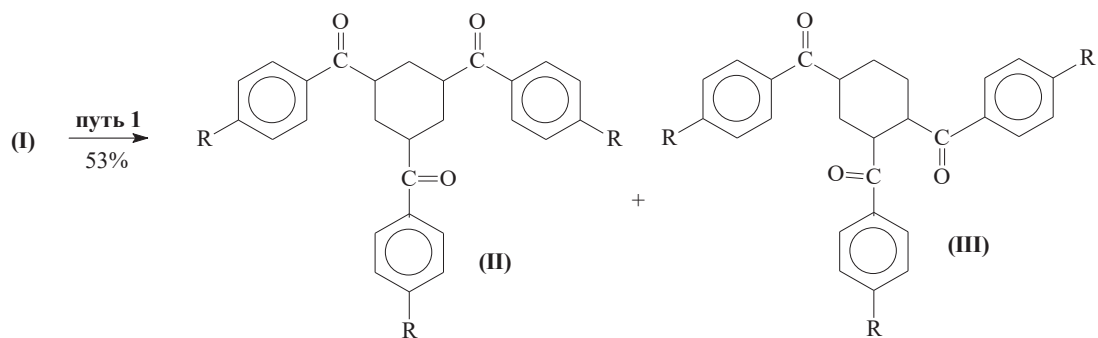
ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЛЕЙ МАННИХА С ДИМЕТИЛАЦЕТАЛЕМ АЦЕТОУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

Конденсация солей Манниха с 1,3-дикарбонильными соединениями является классическим методом получения циклогекс-2-енонов [1]. В рамках систематических исследований в области химии жидкокристаллических соединений, проводимых на кафедре органической химии БГТУ, ранее был осуществлен синтез циклогексененов с арильными, алкильными и алкенильными заместителями [2, 3]. Введение оснований Манниха как синтетических эквивалентов ненасыщенных кетонов в реакцию с диметилацеталем ацетоуксусного альдегида в условиях щелочного катализа представляло интерес как потенциальная возможность синтеза замещенных циклогексененов, содержащих диметилацетальный фрагмент в положении 6, который после снятия защиты легко трансформируется в формильную группу.

Установлено, что кипячение эквимольных количеств соли Манниха с диметилацеталем ацетоуксусного альдегида с 2,5-кратным избытком гидроксида калия в диоксане сопровождается параллельными независимыми трансформациями реагентов без образования заметных количеств аддуктов по Михаэлю. Так, в указанных условиях соль Манниха после перехода в соответствующее основание и элиминирования диметиламина, традиционно образует винилкетон (I), который далее претерпевает два основных превращения.

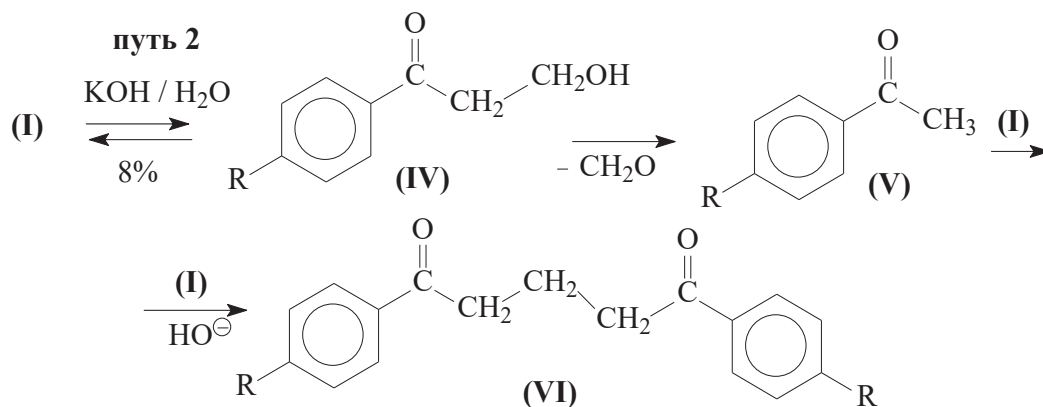


Основной путь 1 включает тримеризацию винилкетона (I) с выделением 1,3,5- и 1,2,4-ароилциклогексанов (II) и (III) в соотношении 2,5:1 с общим выходом 53%.



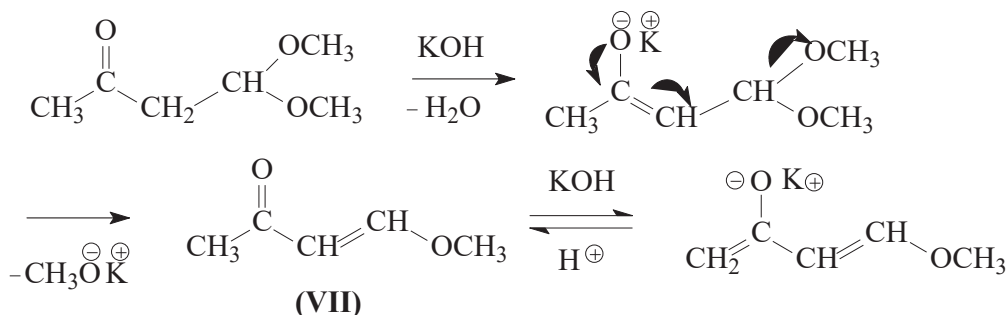
Возможность тримеризации винилкетонов и их аналогов, в том числе генерированных из иных солей Манниха, подтверждается также литературными данными [4-6]. Кроме того, в отдельном эксперименте показано, что после кипячения соли Манниха с 2,5-кратным эквимолярным избытком щелочи в диоксане в течение 2 часов в отсутствие С-нуклеофила была выделена аналогичная смесь тримеров (II) и (III) с суммарным выходом 20%.

Параллельно тримеризации, образующийся винилкетон (I) претерпевает превращение по пути 2, сопровождающееся присоединением воды с образованием β -гидроксиэтилкетона (IV) и последующей ретроальдольной конденсацией с выделением метилароилкетона (V). Последний присоединяется по кратной связи винилкетона (I) как С-нуклеофил с образованием симметричного 1,5-дикетона (VI) с выходом 8%.



Одновременно с этими превращениями субстрата введенный в реакцию с солью Манниха в качестве предполагаемого реагента диметилацеталь ацетоуксусного альдегида по отношению к гидроксиду калия выступает как С-Н кислота, анион которой после отщепления протона стабилизируется путем элиминирования этилат-аниона с превращением в метил- β -ацетилвиниловый эфир (VII).

Следует отметить, что подобное превращение диметилацеталю ацетоуксусного альдегида наряду с переалкилированием наблюдали авторы работы [7] при нагревании последнего в спиртах с соответствующими алкоголями.



Таким образом, нами установлено, что диметилацеталь ацетоуксусного альдегида не является активным С-нуклеофилом в отношении винилкетонов, образующихся *in situ* из солей Манниха в условиях основного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bezborodov, V. Present and future of the liquid crystals chemistry / V. Bezborodov, R. Dabrowski // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1997. – Vol. 299, № 1 – P. 1–18.
2. Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring / V. Bezborodov [et al.] // Liq. Cryst. – 2006. – Vol. 33, № 11–12. – P.1490–1496.
3. The efficient synthesis of substituted 2-methylbenzofurans / S.G. Mikhalyonok, [et al.] // ХГС. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 205–211.
4. Trisubstituted Cyclohexanes / Trisubstituted Cyclohexanes / H. Moehrle [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie. – 1985. – Vol. 40, № 4; – P. 524–533.
5. Mechanismus der Cyclotrimerisierung von Phenylvinylketonen und die Kristallstrukturen von 1-((1R*,2S*,3R*,5S*)-und 1-((1R*,2S*,3R*,5R*)- 3.5-Dibenzoyl-2-hydroxy-2-phenylcyclohexylmethyl)-pyrrolidin-2-on/The Mechanism of Cyclotrimerisation of Phenylvinylketones and the Crystal Structures of 1-((1R*,2S*,3R*,5S*)-and1-((1R*,2S*,3R*,5R*)-3.5-Dibenzoyl-2-hydroxy-2-phenylcyclohexylmethyl)-pyrrolidin-2-on / H. Moehrle [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung. B. Chemical Sciences. – 1997. – Vol. 52, № 7. – P. 859–872.
6. One-Step Konstruktion of Saturated Six-Membered Rings Directly Using Calcium Carbide as an Acetylene Source: Synthesis of 1,3,5-Triaroylcyclohexanes/ Zheng Li [et al.] // Tetrahedron. – 2016. – Vol. 72; nb. 29. – P. 4321–4328.
7. Alkalilabilitat von in 2-Stellung anionisch aktivieren Acetalen / Antus S. [et al.] // Liebigs Ann. Chem. – 1978. – P. 107–117.