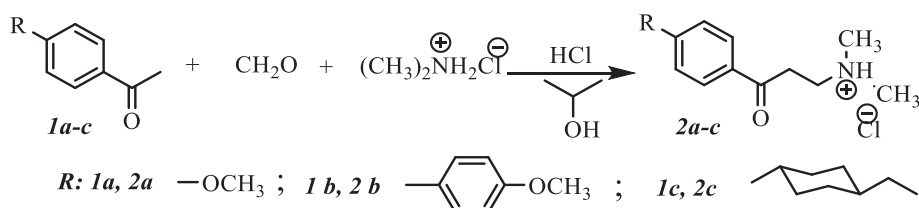


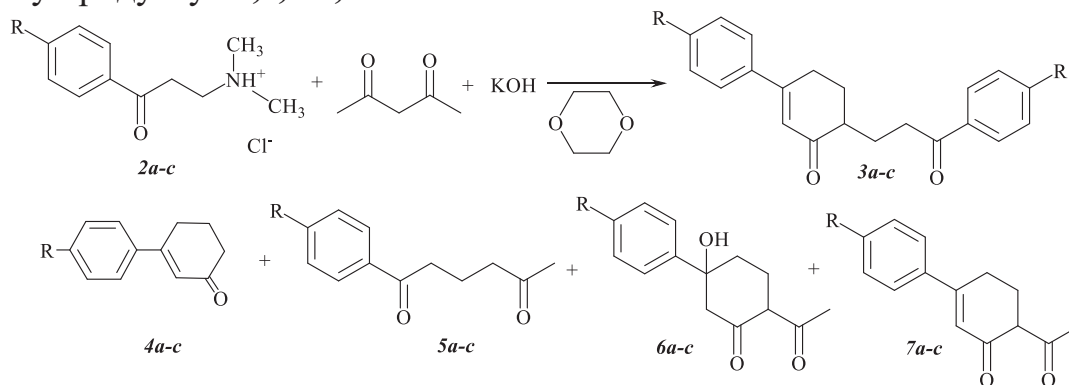
Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
 В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.;
 С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. орг. химии;
 О.Я. Толкач, канд. техн. наук, доц.;
 А.С. Орёл, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ СОЛЕЙ МАННИХА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Данная работа является частью систематических исследований реакций солей Манниха с С-нуклеофилами [1]. С целью изучения возможности использования ацетилацетона в циклоконденсации с ненасыщенными кетонами в настоящей работе исследована реакция указанного С-нуклеофила с солями Манниха. Последние использовались в качестве синтетических эквивалентов ненасыщенных кетонов и были синтезированы по одноименной реакции аминометилированием пара-замещенных ацетофенонов *1a-c* параформом и гидрохлоридом диметиламина в условиях кислотного катализа [2]. Исходные соли Манниха *2a-c* были выделены в виде белых кристаллических веществ с выходами 80 – 86 %.

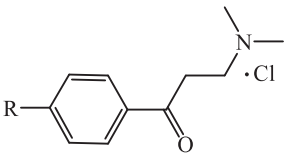




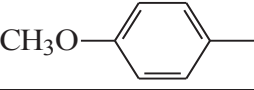
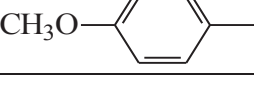


Установлено, что взаимодействие солей Манниха *1a-c* с ацетилацетоном (Асас) в диоксане существенно зависит от ряда факторов и приводит в зависимости от соотношения реагентов, температурного режима реакции и последовательности операций при обработке реакционной смеси к выделению смеси веществ *3a-c, 4a-c, 5a,c* или одному продукту *6a,c, 7a,c*.



В таблице представлены соотношения реагентов, природа и выходы выделенных продуктов изученных реакций, осуществленных в одинаковых условиях (нагреванием в диоксане в течение 4 ч). Структура всех выделенных соединений **2a-c** – **7a,c** подтверждена с помощью ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии [3].

Таблица – Соотношения реагентов, природа и выходы продуктов реакций солей Манниха с ацетилацетоном в диоксане при 100°C

№ Синтеза	Соль Манниха, R 	Соотношение соль Манниха : Асас : KOH, моль	Выход, %				
			<i>3a-c</i>	<i>4a-c</i>	<i>5a-c</i>	<i>6a-c</i>	<i>7a-c</i>
1		1 : 1,1 : 2,5	50	4	-	-	28
2		1 : 6 : 4	-	-	-	87	-
3		1 : 2 : 4	13	4	6	47	-
4		1 : 3 : 2,5	-	-	-	-	64
5	CH ₃ O-	1 : 2 : 4	28	15	12	-	-
6	CH ₃ O-	1 : 3 : 2,5	-	-	-	68	68
7		1 : 5 : 7	-	66	-	-	-
8		1 : 2 : 4	24	30	-	-	-

Так, показано, что проведение реакции соли Манниха **2c** с Асас и KOH при соотношении реагентов 1 : 1,1 : 2,5 (синтез 1) в кипящем диоксане в течение 4 ч с выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре в течении 10 ч после подкисления 10%-ой серной кислотой, экстрагирования метилхлоридом и колоночной хроматографии позволяет выделить три соединения **3c**, **4c** и **7c** с выходами 50, 4 и 28%, соответственно.

С целью снижения образования соединения **3c** было изменено соотношение реагентов до 1 : 2 : 4 (синтез 3), при этом, обработка реакционной смеси осуществлялась без выдерживания в кислой среде, а непосредственно экстрагированием хлористым метилом после нейтрализации. Результатом этого изменения явилось не только сни-

жение выхода соединения **3c** до 13 %, но и выделение с 47%-ным выходом соединения **6c**. Снижение температурного режима реакции до 70-80°C и увеличения количества Асас (синтез 2) позволило выделить 2-ацетил-5-гидрокси-5-(4-метоксифенил)циклогексанон **6c** с высоким выходом (87%) в качестве единственного продукта.

Объяснить полученные результаты можно, проанализировав механизм указанной реакции. На первой стадии реакции 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 Асас к еноновой системе ведет к замещенному β-дикетону. Образование этого соединения зафиксировано в ЯМР-спектре реакционной смеси синтеза **6** одновременно с соединением **6a**. Образовавшийся енолят-ион может выступать 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 приведенных трансформаций до конца не выяснена. Можно допустить также, что кислотное расщепление бис-аддукта Асас к молекулам винилкетона предшествует конденсации. Тем не менее предполагаемый механизм подтверждается выделением 1-(4-метоксифенил)гексан-1,5-диона **5a** (синтез 5) в реакции соединения **2a** с Асас и его циклизацией в циклогексенон **4a**, осуществленной в отдельном эксперименте нагреванием соответствующего 1,5-дикетона с эквимольным количеством КОН в диоксане.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Ли, Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж. Дж. Ли. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
3. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.