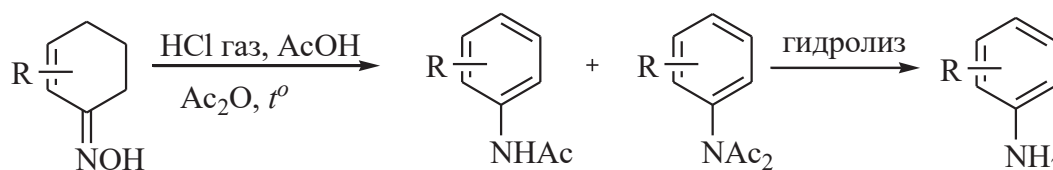


**СИНТЕЗ 4,4'-ДИБУТИЛБИФЕНИЛ-3-АМИНА  
НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛОГЕКСЕНОНА**

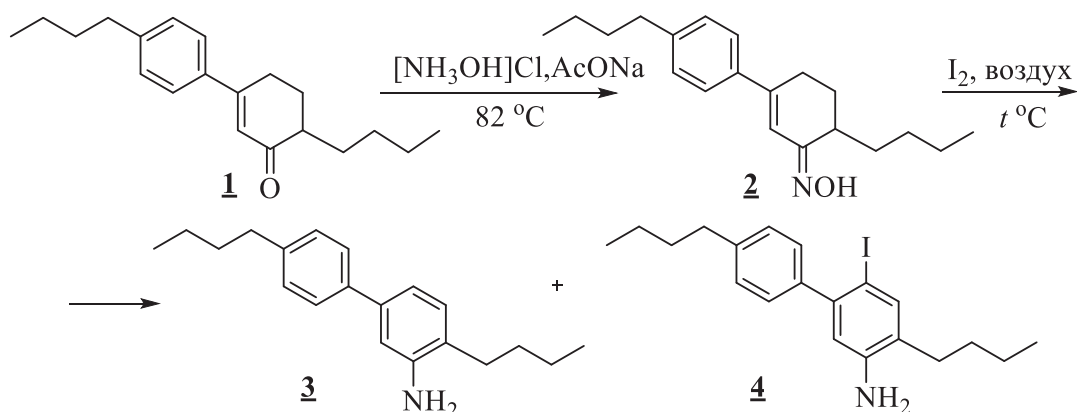
Известным методом получения первичных ароматических аминов на основе замещенных циклогексенонов является реакция Семмлера-Вольфа (Semmler-Wolff), в которой в качестве азотсодержащих субстратов используются соответствующие оксимы. Установлено, что при кипячении в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом после продувания газообразного хлористого водорода оксимы циклогексенонов претерпевают трансформацию в соответствующие N-ацил- и N,N-диациланилиды. После снятия ацетильных групп последние переводятся в целевые ароматические амины. Неоднократно отмечаемыми недостатками этой реакции являются жесткие условия, приводящие к низким выходам целевых аминов [1].



К попыткам улучшить приведенную методику можно отнести предложение заменить оксимы их O-ацильными производными [2].

Недавно для синтеза 3,5-дизамещенных анилинов на основе оксимов 3,5-дизамещенных циклогексенонов был предложен одностадийный вариант осуществления реакции Семмлера-Вольфа под действием иода [3].

Цель настоящей работы состояла в применении методики йодпромотированной реакции Семмлера-Вольфа к оксиму 3-арил-6-алкилзамещенного циклогекс-2-енона (**1**). В качестве исходного субстрата для синтеза соответствующего оксима **2** был использован 6-бутил-3-(4-бутилфенил)циклогекс-2-енон **1**, синтезированный ранее реакцией соответствующей соли Манниза с бутилзамещенным ацетоуксусным эфиром в условиях основного катализа. Реакцию карбонильного соединения **1** с азотсодержащим нуклеофилом осуществляли кипячением с гидрохлоридом гидроксиламина в изопропиловом спирте в присутствии ацетата натрия.



Целевой оксим **2** экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и после удаления растворителя на пленочном испарителе выделяли масляобразный оксим **2**. Согласно предыдущим исследованиям на структурных аналогах синтезированного оксима, он должен представлять собой эквимольную смесь *синь*- и *анти*- изомеров (*Z*- и *E*-изомеров) вследствие несимметричной структуры углеводородного остова в отличие от продуктов реакции оксима с циклогексаноном, выполняемой на лабораторном практикуме.

Эта смесь пространственных изомеров **2**, не требующих разделения, вводилась в реакцию с 1,5 мольным избытком иода в диоксане. Реакционная смесь кипятилась 5 часов с обратным холодильником. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ. По завершении реакции на хроматографической пластинке фиксировалось по крайней мере 2 индивидуальных соединения 4,4'-дибутилбифенил-3-амина **3** и 4,4'-дибутил-2-иодбифенил-3-амина **4**.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что использование оксимов 6-алкил-3-арилзамещенных циклогекс-2-енонов в иод-промотированной реакции Семмлера-Вольфа для синтеза ароматических аминов является приемлемым

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tabolin, A. A. Rearrangement of N-Oxyenamines and Related Reactions / A. A. Tabolin, S. L. Ioffe // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114, № 10. – P. 5426–5476.
2. Hong, W. P. Pd-Catalyzed Semmler–Wolff Reactions for the Conversion of Substituted Cyclohexenone Oximes to Primary Anilines / W. P. Hong, A.V. Iosub, S. S. Stahl // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135. № 37. – P. 13664–13667.
3. Wang, S., You, X., Zhao, D-Y., Mou N-J., Luo Q-L. Iodine-promoted Semmler-Wolff reactions: step economic access to *meta*-substituted primary anilines via aromatization / Chem. – A European J. 2017, Vol. 23, № 49, P. 11757–11760.