

В. С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
Н. М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф.,
А. И. Савельев, ассист. (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И БРОМИРОВАНИЕ СТИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ МАННИХА

В органической химии важную роль играют реакции кросс-сочетания, так как они позволяют проводить формирование углеродного скелета молекулы, но еще важнее реакции, которые одновременно с образованием новой С-С связи позволяют ввести в структуру синтезируемой молекулы функциональную группу. Реакция Манниха является превращением такого типа, в связи с чем она занимает важное место в синтетической органической химии. Реакция Манниха представляет собой метод аминометилирования енолизирующихся карбонильных веществ с образованием β -аминокарбонильных соединений [1]. В настоящее время реакция Манниха используется не только для аминометилирования карбонильных соединений, но и для различных С-нуклеофилов, например, алифатических нитросоединений или ацетиленов.

Многообещающей областью синтеза новых биологически активных соединений является получение асимметричных оснований Манниха с использованием органокатализаторов [2, 3].

На основании данной реакции разработаны процессы получения агрохимикатов (регуляторы роста растений), красок, полимеров и катализаторов. Она также лежит в основе консервирования тканей и органов формалином за счет «сшивания» близко расположенных аминок групп белков. Реакция Манниха применяется для синтеза алкиламинов, превращая неполярные углеводороды в мыла, детергенты, использующиеся в различных чистящих средствах и в качестве присадок к автомобильному топливу, отвердителей для эпоксидных смол и пр.

Очевидно, что расширение ассортимента солей и оснований Манниха и изучение областей их практического применения в направленном органическом синтезе являются по-прежнему актуальными.

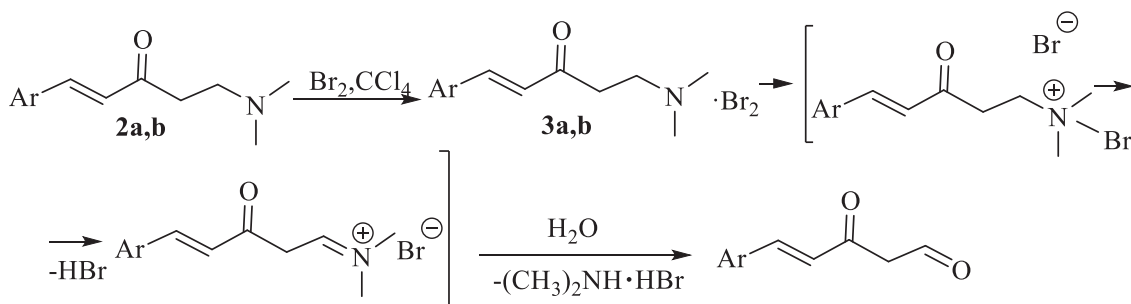
Цель настоящей работы состояла в синтезе стирилзамещенных солей Манниха и изучении бромирования этих соединений для получения бромсодержащих производных, в структуре которых формируются асимметрические атомы углерода в процессе реакции. Известна публикация, в которой сообщается о гладком бромировании стирил-

замещенных солей Манниха по кратной связи и использовании полученных дибромпроизводных в последующем синтезе пиразолинов [4]. Следует отметить, однако, что в методике бромирования, представленной в работе, присутствует явная опечатка при расчете мольного соотношения реагентов, а синтезированные продукты, формулы которых приведены на схемах, не охарактеризованы.

Синтез стирилзамещенных солей Манниха **1a,b** был осуществлен из легкодоступных реагентов конденсацией Манниха [2].

Основания Манниха **2a,b** выделялись из соответствующих солей **1a,b** с выходом 90-92% после нейтрализации раствором гидроксида калия и экстрагирования хлористым метилом в виде маслообразных продуктов желтого цвета.

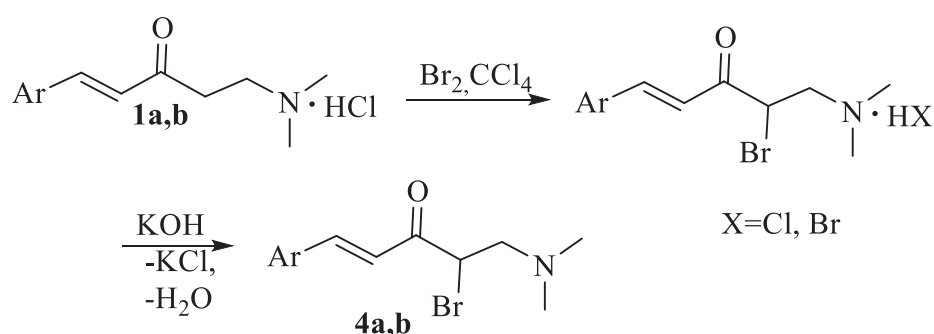
Бромирование оснований Манниха **2a,b** проводили медленным прибавлением раствора брома в четыреххлористом углероде к раствору основания Манниха в этом же растворителе. Через несколько минут наблюдалось выпадением густого осадка, фильтрование которого на воздухе сопровождалось поглощением влаги и расплыванием на фильтре. После высушивания в вакуум-эксикаторе и проведения тонкослойного хроматографического анализа оказалось, что отфильтрованный осадок представляет собой смесь по крайней мере трех соединений. Можно предположить, что первоначально координация брома происходит по атому азота и приводит к образованию аддуктов **3a,b**, дальнейшая трансформация которых, сопровождающаяся элиминированием бромистого водорода и гидролизом, приводит к окончательной деградации оснований Манниха **2a,b** в ненасыщенные карбонильные соединения. Аналогичные превращения третичных аминов и их солей под действием галогенов описаны в работе [5].



Можно утверждать, что присоединение брома по кратной связи оснований Манниха **2a,b** в этих условиях не происходит.

Далее была предпринята попытка введения в реакцию бромирования солей Манниха **1a,b** в указанных условиях. Однако при добавлении брома к последним не наблюдалось его поглощения, а раствор

оставался окрашенным. Через сутки с помощью индикаторной бумаги фиксировалось выделение газа, обладающего кислотными свойствами (галогеноводорода). После обработки раствором щелочи из реакционной смеси удалось выделить с выходом до 15% α -бромкетоны **4a,b**, образующиеся в результате замещения водорода путем реакций последовательного присоединения брома к енольной форме соли Манниха по концевой кратной связи сопряженной арилдиеновой системы и отщепления бромистого водорода. Строение соединений **4a,b** подтверждено по данным их ПМР спектров.



Таким образом, стирилзамещенные соли и основания Манниха не реагируют с раствором брома по сопряженной с карбонильной группой кратной связи в четыреххлористом углероде, а подвергаются реакциям замещения или разложения с сохранением циннамоильного структурного фрагмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
2. Organocatalysed asymmetric Mannich reactions / J. M. M. Verkade, L. J. C. van Hemert, P. J. L. M. Quaedflieg, F. P. J. T. Rutjes // Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol. 37, № 1. – P. 29–41.
3. Recent advances on organocatalysed asymmetric Mannich reactions / X.-H. Cai, B. Xie // ARKIVOC. – 2013. – P. 264–293.
4. Afsah E. M., Kandeel E. M., Khalifa M. M., Hammjuda W. M. Mannich Bases as Synthetic Intermediates: Synthesis of 3- and 4-Functionalized 2-Pyrazolines // Z. Naturforsch. – 2007. – № 62b. – P. 540–548.
5. Effenberger F., Steinbach A., Epple G., Hanauer J. Aminobenzole, XVII. Brom-Additionsprodukte von N,N-Dialkylanilinen – Darstellung und Reaktionen // Chemische Berichte. – 1983. – Bd. 116. – № 11. – P. 3539–3551.