

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

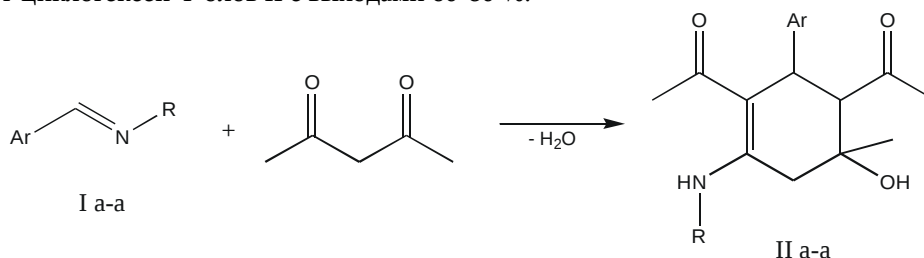
Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 547.435 + 547.592.12

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРАЛЬДИМИНОВ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ. СИНТЕЗ 3-АРИЛ-5-АЛКИЛАМИНО-2,4-ДИАЦЕТИЛ-1-МЕТИЛ-4-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ОЛОВ

Реакция кетонов с основаниями Шиффа является одним из доступных методов для синтеза β -аминокетонов [1]. С синтетической точки зрения эта реакция приобрела особое значение с применением β -дикетонов [2,3]. В частности, для ацетилацетона было показано, что в жидком аммиаке в присутствии амида калия в реакцию присоединения вступает метильная группа с образованием производных 2,3-дигидропиридинов-4 [4], в присутствии же алкоголята натрия при 150-170 °С – метиленовая группа, с образованием производных дигидропиридина [5].

В данном сообщении нами показано, что взаимодействие ацетилацетона с аральдимидами I в кипящем спирте или бензоле в отсутствие катализатора происходит по совершенно другой схеме, приводя к образованию 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олов II с выходами 60-80 %.



I a Ar = i-NO₂-C₆H₄; R = CH₂CH₂OH

I a Ar = C₆H₅; R = CH₂CH₂OH

I a Ar = C₆H₅; R = CH₂CH₂CH₂OH

I a Ar = C₆H₅; R = CH₂C₆H₅

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР ¹H, ¹³C с применением двумерных COSY, NOESY и DEPT экспериментов.

5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-3-п-нитрофенил-4-циклогексен-1-ол (II а). 1,94 г (0,01 моля) имина Ia, 4 г (0,04 моля) ацетилацетона и 8 мл абсолютного этанола нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. На следующий день отфильтровали выпавшие кристаллы и получили 2,63 г (70%) II а с т.пл. 159 °С (из бензола). ИК, ν , см^{-1} : 1600 (C=C), 1720 (CO), 3100-3200 (OH), 3300-3400 (NH). ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6 / CCl_4 : 1/3) (отнесения сигналов сделаны на основе NOESY и DEPT): 1,19 с (3H, 5-CH $_3$); 1,53 с (3H, 2-Ас); 2,00 с (3H, 4-Ас); 2,52 д (1H, ^2J 17,3) и 2,61 д (1H, ^2J 17,3, 6-CH $_2$); 2,60 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 3,34 м (2H; NCH $_2$); 3,61 к (2H, ^3J 5,5, OCH $_2$); 4,35 с (1H, 5-OH); 4,37 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,66 т (1H, ^3J 5,5, CH $_2\text{OH}$); 7,35 м (2H, 2,6-Н арил); 8,09 м (2H, 3,5-Н арил); 11,54 т (1H, ^3J 5,6, NH). ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 27,88 (CH $_3$); 28,38 (CH $_3$); 31,52 (CH $_3$); 40,24 (CH $_2$); 43,26 (CH); 44,36 (CH $_2$); 60,14 (OCH $_2$); 64,87 (CH); 67,10 (5-C); 101,75 (2-C); 123,05 (2C) и 128,50 (2C, Сорто и C $_{\text{мета}}$); 145,55 и 155,14 (C $_1$ и C $_4$ C $_6\text{H}_4\text{NO}_2$); 158,87 (1-C); 195,58 (CO); 209,22 (CO).

5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-3-фенил-4-циклогексен-1-ол (II б). Аналогично из 3 г (0,02 моля) имина Ib и 8 г (0,08 моля) ацетилацетона получили 5,1 г (77,1%) II б с т.пл. 158 °С (из этилового спирта). ИК, ν , см^{-1} : 1590 (C=C), 1690 (CO), 3100-3200 (OH), 3340 (NH). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,17 с (3H, 5-CH $_3$); 1,53 с (3H, 2-Ас); 1,86 с (3H, 4-Ас); 2,45 д (1H, ^2J 17,4) и 2,58 д (1H, ^2J 17,4, 6-CH $_2$); 2,61 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 3,30 дк (1H, ^2J 13,3, ^3J 6,0) и 3,34 дк (1H, ^2J 13,3, ^3J 6,0, NCH $_2$); 3,60 тд (2H, ^3J 6,0, ^3J 5,2, OCH $_2$); 4,10 с (1H, 5-OH); 4,12 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,63 т (1H, ^3J 5,2, CH $_2\text{OH}$); 7,06-7,13 м (3H) и 7,21 м (2H, C $_6\text{H}_5$); 11,44 т (1H, ^3J 5,7, NH).

5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-3-фенил-4-циклогексен-1-ол (II в). Аналогично из 3,2 г (0,02 моля) имина Iv и 8 г (0,08 моля) ацетилацетона получили 5,45 г (78,9%) II в с т.пл. 155 °С (из этилового спирта). ИК, ν , см^{-1} : 1580 (C=C), 1690 (CO), 3100-3200 (OH), 3360 (NH). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,17 с (3H, 5-CH $_3$); 1,52 с (3H, 2-Ас); 1,86 с (3H, 4-Ас); 1,75 м (2H, CH $_2$); 2,45 д (1H, ^2J 17,4) и 2,60 д (1H, ^2J 17,4, 6-CH $_2$); 2,61 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 3,34 м (2H, NCH $_2$); 3,55 т (2H, ^3J 5,9, OCH $_2$); 4,07 ш (1H, 5-OH); 4,11 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,24 ш (1H, CH $_2\text{OH}$); 7,05-7,13 м (3H) и 7,21 м (2H, C $_6\text{H}_5$); 11,43 т (1H, ^3J 5,8, NH).

5-N-бензиламино-2,4-диацетил-1-метил-3-фенил-4-циклогексен-1-ол (II г). Аналогично из 3,9 г (0,02 моля) имина Ig и 8 г (0,08 моля) ацетилацетона получили 4,73 г (62,8%) II г с т.пл. 167 °С (из этанола). ИК, ν , см^{-1} : 1580 (C=C), 1680 (CO), 3100-3500 (OH, NH). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,13 с (3H, 5-CH $_3$); 1,57 с (3H, 2-Ас); 1,84 с (3H, 4-Ас); 2,42 д (1H, ^2J 17,4) и 2,59 д (1H, ^2J 17,4, 6-CH $_2$); 2,63 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 4,08 ш (1H, 5-OH); 4,14 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,49 дд (1H, ^2J 15,7, ^3J 5,9) и 4,52 дд (1H, ^2J 15,7, ^3J 5,9, NCH $_2$); 7,07-7,15 м (3H), 7,20-7,29 м (3H) и 7,31-7,39 м (4H, 2C $_6\text{H}_5$); 11,72 т (1H, ^3J 5,9, NH). ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27,80 (CH $_3$); 28,50 (CH $_3$); 32,18 (CH $_3$); 39,22 (CH $_2$); 43,63 (CH); 45,50 (CH $_2$); 64,43 (CH); 67,23 (5-C); 103,36 (2-C); 125,42 (CH); 126,42 (2C); 126,57 (CH); 127,27 (2C); 127,91 (2C); 128,09 (2C); 138,25 (C $_1$) и 146,47 (C $_1$); 157,69 (1-C); 195,12 (CO); 210,93 (CO).

**ԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԻԼԱՑԵՏՈՆԻ ՀԵՏ:
3-ԱՐԻԼ-5-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2,4-ԴԻԱՑԵՏԻԼ-1-ՄԵԹԻԼ-4-ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԵՆ-1-ՕԼԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ արալդիմինների և ացետիլացետոնի փոխազդեցությունը եռացող էթիլ սպիրտում կամ բենզոլում 60-80 % ելքերով բերում է 3-արիլ-5-ալկիլամինո-2,4-դիացետիլ-1-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլերի առաջացման:

**THE INTERACTION OF ARALDIMINES WITH ACETYLACETONE.
THE SYNTHESIS OF 3-ARYL-5-ALKYLAMINO-2,4-DIACETYL-1-METHYL-4-CYCLOHEXENE-1-OLS**

**S. G. KONKOVA, S. S. HAYOTSYAN, A. Kh. KHACHATRYAN,
A. E. BADASYAN, H.A. PANOSYAN and M. S. SARGSYAN**

It has been shown, that at the interaction of araldimines with acetylacetone, in boiling ethyl alcohol or benzene leads to obtaining of 3-aryl-5-alkylamino-2,4-diacetyl-1-methyl-4-cyclohexene-1-ols with 60 – 80% yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mayer C.* // Bull. Soc. Chim., 1916, v. 19, p. 427
- [2] *Старков А.Я., Гудринице Э.Ю., Зицане Д.Р.* // ХГС, 1974, №8, с. 1011.
- [3] *Козлов Н.С., Гусак К.Н.* // ДАН СССР, 1990, т. 314, №6, с. 1419
- [4] *Sugiyama Noboru* // Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, №5, p. 1357. РЖХим 1969, 24 Ж, 329
- [5] *Sammour A., Selim M.B., Eldeen M.M.* // J. Prakt. Chem, 1972, v. 314, №1, p. 139. РЖХим, 1973, 2 Ж, 314.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 IX 2007

**Տ. Գ. ԿՈՆՅԿՈՎԱ
Տ. Տ. ԱՅՕՅԱՆ
Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ
Ա. Է. ԲԱԴԱՏՅԱՆ
Դ. Ա. ՓԱՆՕՏՅԱՆ
Մ. Տ. ՏԱՐԳՏՅԱՆ**