

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.574 + 547.442.3 + 547.593.3

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРАЛЬДИМИНОВ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ.
НОВАЯ РЕАКЦИЯ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ**

**М. С. САРГСЯН, С. С. АЙОЦЯН*, А. Х. ХАЧАТРЯН,
А. Э. БАДАСЯН и С. Г. КОНЬКОВА**

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167а
E-mail: sargis@hayotsyan.com
тел.: +37477903050

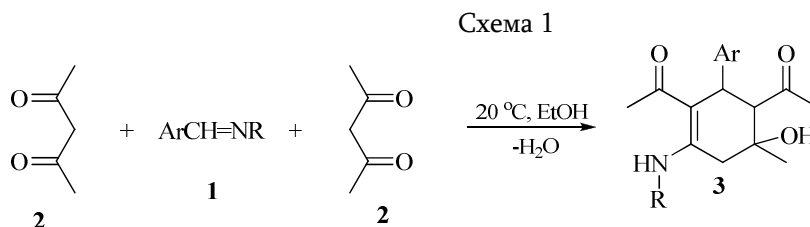
Поступило 24 XI 2008

Проведены систематические исследования с целью выяснения химизма и особенностей недавно открытой нами реакции аральдиминов с ацетилацетоном. Показано, что реакция протекает через образование промежуточных соединений – арилиденацетилацетона (халкон) и 2-N-алкиламино-4-пентенона (енаминон), взаимодействие которых приводит к получению 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олов в виде одного стереоизомера. Установлено, что, если в условиях реакции енаминоны не образуются, продуктом взаимодействия является 3-арил-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексанон, а если образуется, но не превращается в таутомерную иминную форму, то он не реагирует с халконом. Обсуждаются возможные причины хемоселективной карбоциклизации промежуточного соединения, образующегося взаимодействием халкона и енамина.

Библ. ссылок 13.

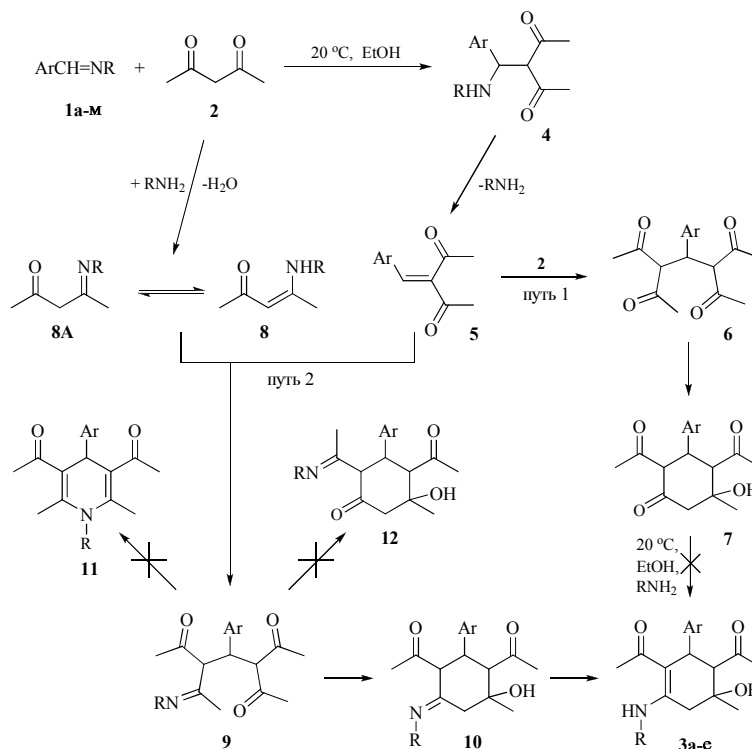
Нуклеофильное присоединение к иминной связи – один из доступных методов получения различных производных аминов [1]. С практической точки зрения особое значение приобрели реакции с β -дикарбонильными соединениями, дающие возможность синтеза производных 1,4-дигидропиридина [2,3], дигидропиридона [4], аза- и диазафенантронов [5].

Недавно нами была найдена новая реакция в этой области [6]. Установлено, что при взаимодействии аральдиминов **1** с ацетилацетоном **2** в этаноле при комнатной температуре образуются 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олы (**3**).



В настоящем сообщении приводятся результаты исследований химизма, особенностей и области распространения реакции. Первой стадией реакции, очевидно, является присоединение ацетилацетона к основанию Шиффа с образованием β -аминодикетона **4** (схема 2). Об этом свидетельствует тот факт, что для N-фенилбензальдимины (**1ж**) соединение **4ж** является конечным продуктом реакции. Во второй стадии соединения **4** подвергаются отщеплению с образованием амина и непредельного дикетона **5** (халкон).

Схема 2



Ar = *p*-O₂NPh, R = (CH₂)₃OH (**1a**); Ar = Ph, R = CH₂CH(CH₃)OH (**1б**); Ar = Ph, R = (CH₂)₂OCH₂C₆H₅ (**1в**); Ar = Ph, R = *изо*-Bu (**1г**); Ar = Fu, R = (CH₂)₂OH (**1д**); Ar = Fu, R = (CH₂)₃OH (**1е**); Ar = R = Ph (**1ж**); Ar = Ph, R = *трет*-Bu (**1з**); Ar = Ph, R = C(CH₃)₂CH₂OH (**1и**); Ar = Ph, R = *о*-HOPh (**1к**); Ar = Ph, R = *п*-HOPh (**1л**); Ar = Ph, R = 2,4-(CH₃)₂Ph (**1м**).

Образующийся халкон **5** теоретически может превратиться в соединение **3** двумя путями. По первому пути он в присутствии основания присоединяет ацетилацетон по Михаэлю, получающийся аддукт **6** циклизуется в циклокетол **7**, а взаимодействие последнего с амином приводит к продукту **3**. Однако против этого свидетельствует тот факт, что циклокетол **7** в условиях реакции не взаимодействует с амином. Это взаимодействие происходит при нагревании в присутствии кислотного катализатора [7]. Более того, циклокетол **7** для шиффовых оснований **1з-и** является конечным продуктом реакции.

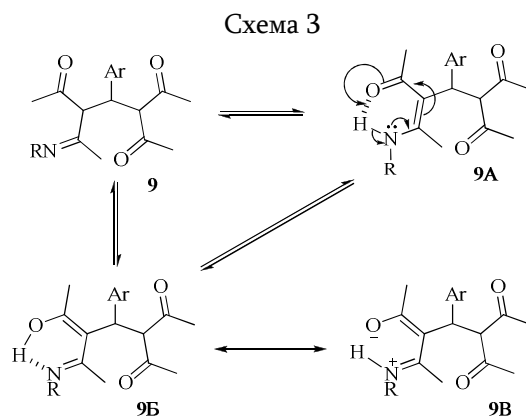
По второму пути халкон **5** реагирует с неопределённым аминокетоном **8** (енамином), образующимся *in situ* взаимодействием ацетилацетона с амином, переходя в промежуточное соединение **9**, которое циклизуется в соединение **10**. Последней стадией является имин-енаминная изомеризация. В пользу этого пути говорят образование в реакции бензальданилинов **1к-м** с ацетилацетоном, енаминонов **8к-м** и бензилиден-ацетилацетона (**5**), а также ранее замеченный нами факт, что енаминоны **8**, реагируя с халконом **5** в аналогичных условиях, приводят к продукту **3** [8].

На стадии взаимодействия халкона **5** с енамином **8**, по-видимому, в реакцию вступает иминная форма **8А** (схема 3), поскольку отдельным опытом показано, что третичный енамин (N,N-диалкил), не имеющий возможности образования иминной формы, не вступает в эту реакцию. Видимо, отсутствие иминной формы в енаминонах **8к-м** является причиной того, что они также не реагируют с халконом **5**.

Следует подчеркнуть, что при взаимодействии эквимольных количеств халкона **5**, ацетилацетона и енаминона **8** получается продукт **3**. Это означает, что халкон быстрее реагирует с енамином, чем с ацетилацетоном.

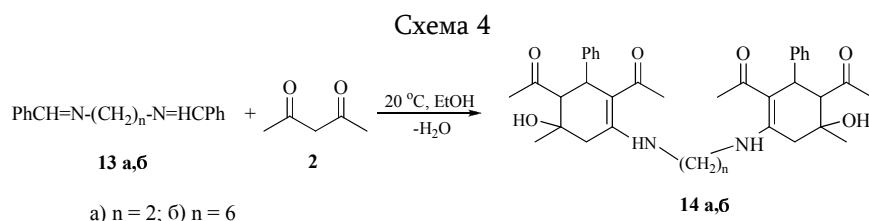
Таким образом, если во время реакции образуется енаминон **8**, могущий перейти в иминную форму, продуктами реакции являются соединения **3**, в противном случае реакция останавливается на стадии образования енаминона. Если же енаминон не получается, халкон реагирует с ацетилацетоном, образуя циклокетол **7**. Например, трет-бутиламин и 2-метил-2-аминопропанол с ацетилацетоном при комнатной температуре не образуют соответствующих енаминонов, и поэтому их шиффовые основания **13-и**, реагируя с ацетилацетоном, приводят к циклокетолу **7**.

При образовании продукта **3** более неожиданным является хемоселективная циклизация промежуточного соединения **9** за счет метильной группы, находящейся у C=N связи, поскольку оно содержит еще два нуклеофильных центра – атом азота и метильную группу у карбонила. При циклизации за счет атома азота по аналогии с реакцией Ганча [9] взаимодействие привело бы к производным 1,4-дигидропиридина **11**, а при вовлечении метильной группы ацетила – к соединению **12** (схема 2). Теоретически эти два варианта кажутся более вероятными, чем наблюдаемые экспериментально. Причина пассивности указанных нуклеофильных центров может быть обусловлена образованием цвиттер-иона **9В** из енольной формы **9Б** (схема 3) [10].



Структура соединений **3а-е** доказана методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Согласно данным спектроскопии ЯМР COSY, NOESY, HMQC и DEPT, они получают в виде одного стереоизомера. Установлено, что заместители в положениях 2 и 3 занимают экваториальное положение, об этом свидетельствует величина KCCB между протонами 2- и 3-, равная 10,0 Гц. Диаксиальное расположение протонов при С-2 и С-3 в NOESY спектре проявляется отсутствием NOE между ними. Метильная группа при С-1 занимает экваториальное положение, что выявляется слабым NOE между протонами метильной группы и 2-Н. Наиболее сильное NOE наблюдается между орто-протонами 3-фенильного кольца с 3-Н и 2-Н, 2-Ас с 3-Н и 4-Ас с 2-Н.

Следует отметить, что обнаруженная нами реакция протекает и в случае бис-шиффовых оснований **13** с образованием соответствующих бис-продуктов **14** (схема 4).



Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе “Specord 75 IR” в вазелиновом масле, спектры ЯМР – на спектрометре “Varian Mercury 300 VX” с рабочей частотой 300,077 МГц для ^1H и 75,462 МГц для ^{13}C в растворителе ДМСО-*d*₆ (внутренний стандарт – ТМС).

Общая методика взаимодействия иминов 1а-м с ацетилацетоном. Раствор имиона **1** и ацетилацетона при мольном соотношении 1:2 в абс. этаноле выдерживали при комнатной температуре до прекращения увеличения количества кристаллов (2-7 дней). Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали небольшим количеством абс. эфира. В некоторых случаях из фильтрата при отгонке растворителей осаждались кристаллы. Продукт перекристаллизовывали из этанола.

3-п-Нитрофенил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3а). Из 3,12 г (0,015 моля) **1а** и 3 г (0,03 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 2,64 г (45%) **3а**, т.пл. 156 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3300 (ОН); 3200-3100 (NH); 1700 (СО); 1580, 1510 (C=C-C=O); 850, 810 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,19с (3Н, 1-CH₃), 1,52с (3Н, 4-Ас), 1,76кви (2Н, $J=6,5$, CH₂CH₂CH₂), 1,99с (3Н, 2-Ас), 2,58д (1Н, $J=17,5$) и 2,63д (1Н, $J=17,5$, 6-CH₂), 2,59д (1Н, $J=10,0$, 2-CH), 3,36дк (2Н, $J=6,3$, 13,2, NCH₂), 3,55дд (2Н, $J=5,7$, 11,1, CH₂О), 4,27т (1Н, $J=5,0$, CH₂ОН), 4,33д (1Н, $J=10,0$, 3-CH), 4,34с (1Н, 1-ОН), 7,30-7,36м (2Н) и 8,05-8,11м (2Н, п-О₂NC₆H₄), 11,53т (1Н, $J=5,4$, NH).

3-Фенил-5-N-(2-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3б). Из 1,62 г (0,01 моля) **1б** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола

получили 1,35 г (39%) **3б**, т.пл. 171-172°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3350-3300 (ОН); 3200-3100 (NH); 1690 (CO); 1580, 1520 (C=C-C=O); 780, 750, 690 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,16с (3H, 1-CH₃), 1,17д (3H, $J=5,7$, CHCH₃), 1,53с (3H, 4-Ас), 1,86с (3H, 2-Ас), 2,42д (1H, $J=17,5$) и 2,58д (1H, $J=17,5$, 6-CH₂), 2,59д (1H, $J=10,0$, 2-CH), 3,16м (2H, NCH₂), 3,78тд (1H, $J=5,7$, 5,7, 11,2, СНОН), 4,08с (1H, 1-ОН), 4,12д (1H, $J=10,0$, 3-CH), 4,61д (1H, $J=5,0$, СНОН), 7,03-7,14м (3H) и 7,17-7,25м (2H, C₆H₅), 11,48т (1H, $J=4,5$, NH).

3-Фенил-5-N-(2-бензилоксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3в). Из 3,53 г (0,0147 моля) **1в** и 2,9 г (0,029 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,7 г (60%) **3в**, т.пл. 120°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3300 (NH, ОН); 1690 (CO); 1580, 1520 (C=C-C=O) 1200-1100 (C-O-C); 780, 740, 720, 710, 690 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,15с (3H, 1-CH₃), 1,55с (3H, 4-Ас), 1,84с (3H, 2-Ас), 2,45д (1H, $J=17,5$) и 2,57д (1H, $J=17,5$, 6-CH₂), 2,58д (1H, $J=10,0$, 2-CH), 3,46дк (2H, $J=2,4$, 5,5, NCH₂), 3,64м (2H, CH₂CH₂O), 4,07с (1H, 1-ОН), 4,12д (1H, $J=10,0$, 3-CH), 4,58с (2H, PhCH₂O), 7,04-7,39м (10H, 2C₆H₅), 11,49т (1H, $J=5,5$, NH).

3-Фенил-5-N-(изобутил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3г). Из 0,805 г (0,005 моля) **1г** и 1 г (0,01 моля) ацетилацетона в 5 мл абс. этанола получили 0,77 г (45%) **3г**, т.пл. 142-143°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3250 (NH, ОН); 1700 (CO); 1590 и 1540 (C=C-C=O) 760, 730, 710 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,03д (6H, $J=6,6$, 2CH₃), 1,11с (3H, 1-CH₃), 1,51с (3H, 4-Ас), 1,81с (3H, 2-Ас), 1,87м (1H, CH), 2,38д (1H, $J=17,2$) и 2,53д (1H, $J=17,2$, 6-CH₂), 2,61д (1H, $J=10,1$, 2-CH), 3,07м (2H, NCH₂), 4,01с (1H, 1-ОН), 4,09д (1H, $J=10,1$, 3-CH), 7,02-7,13м (3H) и 7,17-7,24м (2H, C₆H₅), 11,57т (1H, $J=5,5$, NH).

3-Фурил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3д). Из 2,8 г (0,02 моля) **1д** и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,85 г (60%) **3д**, т.пл. 156 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3450-3300 (ОН); 3150-3050 (NH); 1705 (CO), 1590,1530 (C=C-C=O); 1450 (фур. кольцо). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,19с (3H, 1-CH₃), 1,77с (3H, 4-Ас), 2,14с (3H, 2-Ас), 2,35д (1H, $J=16,8$) и 2,57д (1H, $J=16,8$, 6-CH₂), 2,84д (1H, $J=7,3$, 2-CH), 3,30м (2H, NCH₂), 3,57ш (2H, OCH₂), 4,27д (1H, $J=7,3$, 3-CH), 4,35шс (1H, 1-ОН), 4,64ш (1H, CH₂ОН), 5,88тд (1H, $J=0,8$, 3,1) и 6,21дд (1H, $J=1,9$, 3,1) и 7,29дд (1H, $J=0,8$, 1,7, C₄H₃O), 11,47т (1H, $J=5,6$, NH).

3-Фурил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3е). Из 1,6 г (0,01 моля) **1е** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 1,5 г (45%) **3е**, т.пл. 147 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3300 (ОН); 3200-3100 (NH); 1700 (CO); 1590 и 1530 (C=C-C=O); 1460 (фур. кольцо). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,17с (3H, 1-CH₃), 1,73дд (2H, $J=6,4$, 12,3, CH₂CH₂CH₂), 1,74с (3H, 4-Ас), 2,14с (3H, 2-Ас), 2,37д (1H, $J=17,0$) и 2,56д (1H, $J=17,0$, 6-CH₂), 2,82д (1H, $J=7,5$, 2-CH), 3,31м (2H, NCH₂), 3,53кв (2H, $J=5,8$, OCH₂), 4,22д (1H, $J=7,5$, 3-CH), 4,27т (1H, $J=5,0$, CH₂ОН), 4,39с (1H, 1-ОН), 5,87тд (1H, $J=0,8$, 3,2) и 6,22дд (1H, $J=1,8$, 3,2) и 7,30дд (1H, $J=0,8$, 1,8, C₄H₃O), 11,47т (1H, $J=5,4$, NH).

Взаимодействие N-фенилбензальдимины (1ж) с ацетилацетоном. Из 1,8 г (0,01 моля) **1ж** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 2,15 г (76,5%) **4ж**, т.пл. 95°C[11].

Взаимодействие N-трет-бутилбензальдимида (1з) с ацетилацетоном. Из 3,25 г (0,02 моля) 1з и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,35 г (49%) 3-фенил-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (7з), т.пл. 167°C[12].

Взаимодействие N-(1,1-диметил-2-гидроксиэтил)бензальдимида (1и) с ацетилацетоном. Из 2,7 г (0,015 моля) 1и и 3 г (0,03 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 3,3 г (76,4%) 3-фенил-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (7и), т.пл. 167 °C[12].

Взаимодействие N-2-гидроксифенилбензальдимида (1к) с ацетилацетоном. Из 2 г (0,01 моля) 1ж и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 1,7 г (89,5%) 2-N-(2-гидроксифенил)амино-4-пентенона (8к), т.пл. 180°C[13].

Взаимодействие N-4-гидроксифенилбензальдимида (1л) с ацетилацетоном. Из 2 г (0,01 моля) 1з и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 0,65 г (34%) 2-N-(4-гидроксифенил)амино-4-пентенона (8л), т.пл. 140°C[13].

Взаимодействие бензилиденацетилацетона (5) с 2-N-(2-гидроксиэтил)амино-4-пентеноном (8) в присутствии ацетилацетона. Смесь 1,88 г (0,01 моля) 5, 1,43 г (0,01 моля) 8 и 1 г (0,01 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Через двое суток отфильтровали выделившиеся кристаллы, промыли абс. эфиром и получили 2,41 г (73%) 3-фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ола, т.пл. 159°C[6,7].

Взаимодействие N-2,4-диметилфенилбензальдимида (1м) с ацетилацетоном. Из 2,09 г (0,01 моля) 1м и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола продукты реакции в виде смеси были выделены перегонкой при 145-150°C/3 мм, а структура и выходы енаминона 8м (65%) и халкона 5м (43.6%) определены данными ЯМР ¹H спектроскопии: δ, м.д., Гц: 1,80 с (3H, CH₃), 1,98 с (3H, CH₃), 2,20 с (3H, CH₃), 2,28 с (3H, CH₃), 5,07 1.80 с (1H, CH), 6,92 д (2H, J=1,09 Гц) и 7,00 ш (1H, Ar), 12,16 с (1H, NH) (енаминон); δ м.д.: 2,22 с (3H, CH₃), 2,40 с (3H, CH₃), 7,30-7,41 м (5H, C₆H₅), 7,55 с (1H, CH) (халкон).

Взаимодействие бис-бензилиденэтилендиамин (13а) с ацетилацетоном. Смесь 2,36 г (0,01 моля) 13а и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола оставляли при комнатной температуре. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли этанолом и получили 3,3 г (55%) 14а с т.пл. 200 °C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3480-3200 (NH, OH); 1700 (C=O); 1590 и 1560 (C=C-C=O), 750, 720, 690 (аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1,15с (3H, CH₃), 1,19с (3H, CH₃), 1,56с (3H, CH₃), 1,57с (3H, CH₃), 1,82с (3H, CH₃), 1,87с (3H, CH₃), 2,41д (1H, J=17,4), 2,55-2,65м (5H), 3,50м (4H, 2NCH₂), 4,13м (4H, 2OH и 2(3-CH)), 7,00-7,14м (5H, C₆H₅), 7,16-7,24м (5H, C₆H₅), 11,55т (2H, J=7,5, 2NH).

Взаимодействие бис-бензилиденгексаметилендиамин (13б) с ацетилацетоном. Аналогично предыдущему из 2,92 г (0,01 моля) 13б и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,85 г (60%) 14б с т.пл. 184-186 °C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3400-3200 (NH, OH); 1695 (C=O); 1595 и 1540 (C=C-C=O), 770, 720, 690 (аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1,16с (6H, 2CH₃), 1,46-1,52м (10H) и 1,60-1,74м (4H, 2CH₃ и 4CH₂), 1,85с (6H, 2CH₃), 2,45д (2H, J=17,6) и 2,56д (2H, J=17,6, 2(6-CH₂)), 2,61д (2H, J=10,0, 2(2-CH)), 3,28м

(4H, 2NCH₂), 4,10д (2H, $J=10,0$, 2(3-CH)), 4,11с (2H, 2OH), 7,02-7,11м (5H, C₆H₅), 7,12-7,25м (5H, C₆H₅), 11,46τ (2H, 2NH).

**ԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԵՏԻԼԱՅԵՏՈՒՆԻ ՀԵՏ:
ՇԻՖՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ ՆՈՐ ՌԵԱԿՑԻԱ**

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

Կատարվել են բազմակողմանի ուսումնասիրություններ պարզելու համար մեր կողմից նկատված արալդիմինների և ացետիլացետոնի մասնակցությամբ ընթացող նոր ռեակցիայի ընդհանրությունը, առանձնահատկությունները և քիմիզմը: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի ընթացքում միջանկյալ գոյանում են արիլիդենացետիլացետոն (խալկոն) և 2-N-ալկենիլամինո-4-պենտենոն (ենամինոն), ինչի մասին վկայում է այն փաստը, որ կախված ազոտի ատոմի մոտ եղած տեղակալիչների բնույթից՝ փոխազդեցությունը ավարտվում է նրանց առաջացմամբ: Խալկոնի և ենամինոնի հետագա փոխազդեցությունը բերում է 3-արիլ-5-ալկիլամինո-2,4-դիացետիլ-1-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլերի առաջացմանը: Պարզվել է, որ կախված այդ նույն տեղակալիչի բնույթից, եթե նշված ենամինոնները չեն գոյանում, ապա ռեակցիայի արգասիքը հանդիսանում է 3-արիլ-2,4-դիացետիլ-5-հիդրօքսի-5-մեթիլցիկլոհեքսանոնը:

**INTERACTION OF ARALDIMINES WITH ACETYLACETONE.
THE NEW REACTION OF SCHIFF BASES**

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

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry
NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a, Z. Sarkavag str., Yerevan, 0091, Armenia.
e – mail: sargis@hayotsyan.com
tel.: + 37477903050

The complex investigations have been made to examine the universality, peculiarity and chemism of the new reaction of araldimines and acetylacetone. It has been shown, that the reaction results the formation of arylideneacetylacetone (chalcone) and 2-N-alkylamino-4-pentenone (enaminone) as intermediates. Depending on the character of the substituent at imine function, in some cases as the products of the reaction chalcone and enaminone were isolated, which is the evidence of foregoing statement. Further interaction of the intermediates leads to 3-aryl-5-alkylamino-2,4-diacetyl-1-methyl-4-cyclohexene-1-oles. It has been proved also, that in particular cases, if the enaminone is not generated in reaction conditions, the above mentioned interaction leads to the formation of 3-aryl-2,4-diacetyl-5-hydroxy-5-methylcyclohexanones. The possible causes of chemoselective carbocyclisation of the intermediate, formed by the interaction if chalcone and enaminone, are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mayer C.* // Bull. Soc. Chim., 1916, 19, p.427.
- [2] *Шейнкман А.К., Нестерова Е.Ю., Яценко Г.Н., Чернышев А.И.* // ХГС, 1986, №8, с.1094.
- [3] *Козлов Н.С., Жигулев В.В.* // Тр. Пермского с-х ин-та, 1965, т.29, с.49.
- [4] *Sugiyama N., Yamamoto M., Kashima S.* // Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v.42, №5, p.1357. РЖХим, 1969, 24Ж, 329.
- [5] *Козлов Н.Г., Гусак К.Н.* // ЖОрХ, 1999, т.35, вып.3, с.426.
- [6] *Конькова С.Г., Айюцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с.1019.
- [7] *Kriven'ko A.P., Kozlova E.A., Grigor'ev A. V., Sorokin V. V.* // Molecules, 2003, v.8, p.251.
- [8] *Конькова С.Г., Айюцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С.* // ЖОХ, 2008, т.78, №4, с.698.
- [9] *Hantzsch A.* // Lieb. Ann., 1882, 215, s.1.
- [10] *Greenhill J.V.* // Chem. Soc. Rev., 1977, v.6, p.277.
- [11] *Schiff R.* // Chem. Ber., 1898, ВП, №31, s.1392.
- [12] *Finar J.L.* // J. Chem. Soc., 1961, №2, p.674.
- [13] *Suida W.* // J. Prakt. Chem., 1911, v.83, p.241.