

ՆԱՅԱՍԱԿԱՆԻ ՆԱՆՐԱԴԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 71, №1-2, 2018 Chemical Journal of Armenia

УДК 547.484.34 + 547.592 + 547.447

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕТРОРЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АРИЛИДЕНАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА
С АМИДАМИ АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Տ. Տ. ԱԻՕՅԱՆ^а, Ա. Ա. ՏԱՐԳՅԱՆ^а, Ա. Մ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ^{а,б}, Ա. Յ. ԲԱԴԱՏՅԱՆ^а,
Գ. Ա. ՓԱՆՕՅԱՆ^а, Ա. Գ. ԱԻՎԱԶՅԱՆ^а, Ն. Մ. ԿԻՔՕՅԱՆ^б,
Տ. Գ. ԿՈՆՅԿՈՎԱ^а և Մ. Տ. ՏԱՐԳՅԱՆ^а

^аНаучно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

^бГосударственная академия кризисного управления МЧС Республики Армения

Армения, 0040, Ереван, ул. Ачаряна, 1

^вНациональный аграрный университет Армении

Армения, 0009, Ереван, пр.Теряна, 74

E-mail: mushegh.sargsyan@yahoo.com

Поступило 10 X 2017

Установлено, что взаимодействие ариламидов ацетоуксусной кислоты с эфиром арилиденацетоуксусной кислоты протекает в присутствии ТЭА или пиперидина при комнатной температуре, и согласно данным ПМР и РСА, образуются замещенные циклогексаноны в виде двух региоизомеров. Выявлено, что в зависимости от основности катализатора и природы растворителя (этанол, ацетонитрил) образуются также продукты ретрореакции Михаэля – N¹,N³,2-триарил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксамида.

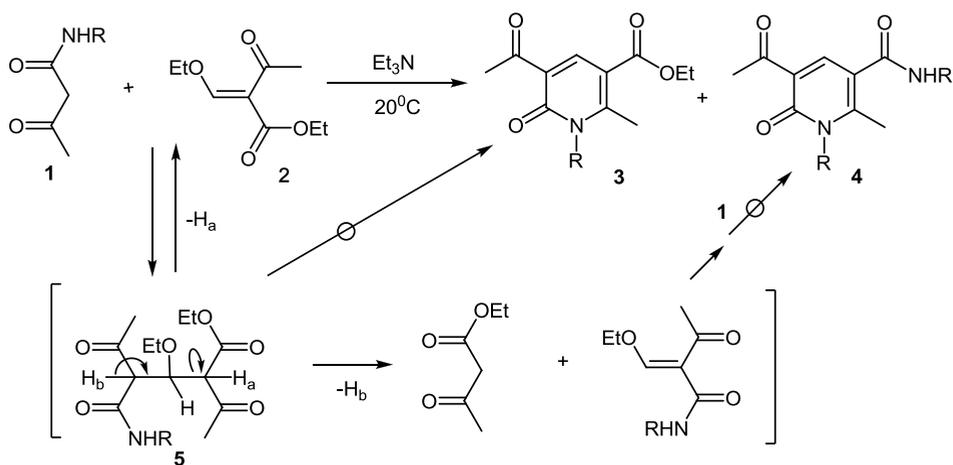
Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

К широко распространенным реакциям 1,2-отщепления относятся реакции фрагментации, отличающиеся от обычных реакций этого типа тем, что уходящий β-заместитель является не гетероанионом, а карбанионом. Примером такой фрагментации является обратная (ретро) реакция Михаэля [1]. Соединения (аддукты), которые подвергаются такой фрагментации, часто получают нуклеофильным 1,4-присоединением С-Н кислот (донор) к винилограм карбонильных или дикарбонильных соединений (акцептор). Указанные аддукты могут претерпевать ретрореакции двояко, если они содержат два разных активных атома

водорода. В результате одной из них образуются исходные соединения, а второй – новые акцепторные и донорные соединения [2,3].

Недавно нами было показано, что при взаимодействии амидов ацетоуксусной кислоты **1** с этоксиметиленацетоуксусным эфиром **2** в присутствии ТЭА, наряду с ожидаемыми 1,2-дигидропиридинами **3**, образуются также продукты ретрореакции Михаэля – 5-ацетил-N,1-диарил-2-метил-6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-карбоксамиды (**4**) (схема 1) [4].

Схема 1



В настоящей работе изучено взаимодействие амидов ацетоуксусной кислоты **1** с арилиденацетоуксусным эфиром (**6**, халкон) с целью выяснения региохимии превращения образующегося при этом аддукта, т.е. изучения влияния на ход реакции замены этоксиметиленовой группы в халконе **2** на арилиденую.

Исследования показали, что указанное взаимодействие имеет место уже при 20°C в присутствии триэтиламина или пиперидина, приводя к образованию, по данным спектроскопии ЯМР и РСА, замещенных циклогексанонов в виде двух региоизомеров **7**, **8** и продуктов ретрореакции Михаэля-N¹,N³,2-триарил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксамидов [13]. Таким образом, нами найдено, что при взаимодействии вышеуказанных соединений **1** и **6** образующийся аддукт **9** (схема 2), в отличие от аддукта **5** (схема 1), подвергается в основном карбоциклизации и, в зависимости от природы катализатора и растворителя, приводит к образованию продуктов ретрореакции Михаэля (табл. 1). Следует отметить, что в данном случае, в отличие от аддукта **5** (схема 1), аддукт **9**, как ни странно, не подвергается азациклизации с образованием соединения **10**.

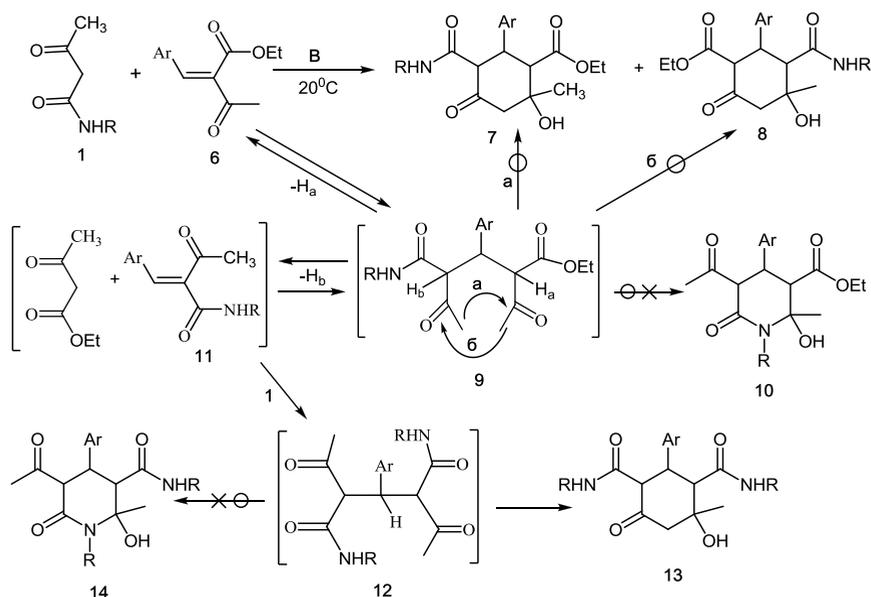
Таблица 1

| № оп. | R (1) | Ar (6) | Кат. (B) | Выходы, % | | |
|-------|---|--|-------------|-----------|--------|--------|
| | а-ж | а-д | | 7 | 8 | 13 |
| 1 | C ₆ H ₅ , а | C ₆ H ₅ , а | ТЭА | 49*, а | 22*, а | следы |
| 2 | C ₆ H ₅ , а | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , б | Рр | 35, б | следы | — |
| 3 | C ₆ H ₅ , а | 4-ClC ₆ H ₄ , в | Рр | 40, в | 13, в | — |
| 4 | C ₆ H ₅ , а | α- фурил, д | Рр | 34, г | следы | следы |
| 5 | 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , б | C ₆ H ₅ , а | Рр | 43, д | 14, д | — |
| 6** | 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , б | C ₆ H ₅ , а | Рр | 20*, д | — | 28*, д |
| 7 | 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , б | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , б | Рр | 37, е | — | — |
| 8 | 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , б | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , г | Рр | 34*, ж | 6*, ж | 24*, ж |
| 9 | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ , в | C ₆ H ₅ , а | ТЭА | 43, з | 7*, з | 10*, з |
| 10 | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ , в | 4-ClC ₆ H ₄ , в | Рр | 40, и | 23, и | следы |
| 11 | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ , в | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , б | Рр | 49, к | следы | — |
| 12 | 3-CH ₃ C ₆ H ₄ , г | C ₆ H ₅ , а | Рр | 48*, л | следы | 46*, л |
| 13 | 3-CH ₃ C ₆ H ₄ , г | C ₆ H ₅ , а | ТЭА | 41, л | 10, л | — |
| 14 | 2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ , д | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , б | Рр | 34, м | — | — |
| 15 | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , е | C ₆ H ₅ , а | Рр | 25*, н | следы | 25*, н |
| 16 | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , е | C ₆ H ₅ , а | ТЭА | 49, н | следы | — |
| 17.** | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , е | C ₆ H ₅ , а | ТЭА | 20, н | следы | 53, о |
| 18 | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , ж | C ₆ H ₅ , а | ТЭА | 45, о | — | следы |
| 19 | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , ж | 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , б | ТЭА | 54, п | следы | — |

*Выходы вычислены по ПМР

**Реакция проведена в ацетонитриле

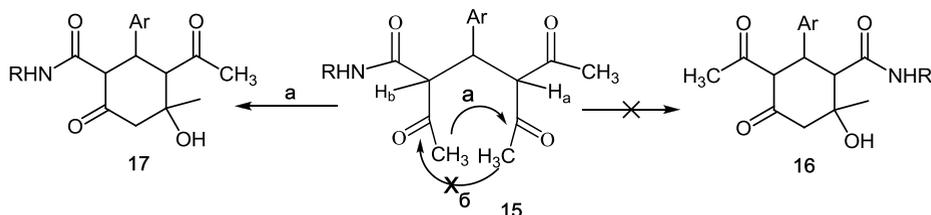
Схема 2



Как видно из табл. 1, при карбоциклизации аддукта 9 в основном образуются соединения 7 (путь а). Это означает, что при карбоциклизации решающую роль играет электрофильность, а не нуклеофильность

ацильных групп, и поскольку электрофильность ацильной группы в ацетоуксусном фрагменте больше электрофильности той же группы во фрагменте амидов ацетоуксусной кислоты, мажорным продуктом карбоциклизации становится соединение **7**. Такой вывод подтверждается и тем, что при замене в аддукте **9** карбэтоксигруппы на ацильную (**15**) карбоциклизация протекает только по пути а (схема 3) [5].

Схема 3



Из табл. 1 видно также, что образование продуктов ретрореакции Михаэля (**13**) в основном наблюдается при использовании в качестве катализатора пиперидина (№ 6, 8, 12, 15, 17), являющегося более сильным основанием, чем триэтиламин.

Как было сказано выше, как аддукт **9**, так и **12**, в отличие от аддукта **5**, не подвергаются азациклизации, что, на наш взгляд, обусловлено термодинамическим фактором, т. е. при азациклизации аддукта **5** вследствие отщепления этанола и воды образуется сопряженная система, в то время как в случае аддукта **9** такая возможность отсутствует. Следует отметить также, что региохимия превращения аддукта **9**, как ни странно, зависит и от природы растворителя. Так, при замене этанола (№5,16) на ацетонитрил (№6, 17) основным направлением становится образование продуктов ретрореакции Михаэля.

Структуры соединений **7** и **8** подтверждены данными спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , а также с применением двухмерных методов DEPT, HMQC, NOESY, что позволило сделать однозначное отнесение не только сигналов атомов водорода и углерода шестичленного кольца, но и изомерных структур **7** и **8**. В структуре **7в** наличие интенсивного сигнала ЯЭО между протонами NH и CH групп свидетельствует о том, что в более слабом поле проявляется сигнал протона, расположенного между двумя карбонильными группами. Для этого протона наблюдается также ЯЭО с ортопротонами $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ и протоном CH группы, проявляющегося в более сильном поле. Все три протона CH групп имеют аксиальную конфигурацию, о чем свидетельствует также величина вицинального спин-спинового взаимодействия между ними. OH группа также имеет аксиальную конфигурацию, о чем свидетельствует сигнал ЯЭО с метиновым протоном CH группы, связанный с $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ фрагментом. Протон CH группы, проявляющийся в более сильном поле, показывает слабый ЯЭО с метильной группой, с аксиальным протоном CH_2 группы в цикле, с более

слабопольным протоном СН группы и сильным ЯЭО с орто-протонами C_6H_4Cl . Для структуры **8в** NOESY картина практически аналогична, за исключением того, что интенсивный сигнал ЯЭО наблюдается уже между протонами NH группы и сильнопольным СН и его отсутствие между протонами NH группы и СН с более слабопольным сдвигом. Различия в значениях химических сдвигов ЯМР ^{13}C для структур **7** и **8** незначительны и не могут служить критерием для идентификации структурного изомера.

Дифракционные измерения проведены при комнатной температуре на автодифрактометре "Enraf-Nonius CAD-4" (Mo-K α излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Параметры моноклинной элементарной ячейки определены и уточнены по 24 рефлексам с $10.6 < \theta < 11.6$. Структура расшифрована прямым методом. Координаты атомов водорода частично определены из разностных синтезов Фурье и уточнены свободно. Координаты атомов водорода этилкарбоксилатной группы определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели «наездника» со следующими условиями: длина связей C-H = 0.96ч0.97Е, $U_{iso}(H) = 1.2ч1.5U_{eq}(C)$. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном — для атомов водорода. Все структурные расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL[7]. Основные кристаллографические и экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Кристаллографические характеристики | |
|---|--|
| Соединение | 7г |
| Брутто-формула | $C_{21}H_{23}NO_6$ |
| Молекулярный вес | 385.40 |
| Сингония | Моноклинная |
| Пространственная группа | P21/c |
| a, b, c [Å] | 9.0316(18), 22.760(5), 9.7266(19) |
| α, β, γ [град.] | 90, 98.26(3), 90 |
| V [Å ³] | 1978.7(7) |
| Z | 4 |
| Плотность(выч.) [g/cm^3] | 1.294 |
| $\mu(MoK_{\alpha})$ [mm^{-1}] | 0.095 |
| F(000) | 816 |
| Размер кристалла [мм] | 0.30×0.10×0.06 |
| Экспериментальные данные | |
| Температура (К) | 293 |
| Излучение [Å] | 0.71073 |
| $\theta_{min}, \theta_{max}$ [град.] | 1.8; 27.0 |
| Область сканирования | $0 \leq h \leq 11; 0 \leq k \leq 29; -12 \leq l \leq 12$ |
| Число измеренных отражений | 4575 |
| Число наблюдаемых отражений с $[I > 2.0 \sigma(I)]$ | 2131 |
| Расчетные данные | |
| Nref, Npar | 4309, 326 |
| R, wR2, S | 0.0592, 0.1472, 1.00 |

Структура молекулы соединения А представлена на рисунке.

Результаты РСА показали, что в структуре молекулы соединения А участвуют два ароматических кольца — фурановое и фенильное, а также один насыщенный цикл циклогексана. Оба ароматических кольца имеют почти идеальную планарную конформацию: максимальное смещение атомов от плоскости колец не превышает $0.0028(1)\text{Å}$ и $0.0024(2)\text{Å}$, соответственно. Циклогексановое кольцо имеет конформацию «кресла», атомы C1, C3, C4 и C6 расположены в плоскости (максимальное отклонение $0.0411(2)\text{Å}$), а атомы C2 и C5 отклонены от плоскости «кресла» соответственно на $0.6887(2)\text{Å}$ и $0.6020(2)\text{Å}$. В молекуле соединения А имеются хиральные центры на асимметричных атомах C1, C2, C5 и C6, но в связи с тем, что соединение кристаллизовалось в centrosymmetric пространственной группе P21/c, в кристалле имеется рацемическая смесь (1R,2S,5S,6S) и (1S,2R,5R,6R) энантиомеров. Также выяснилось, что в молекуле соединения 7г имеется внутримолекулярная водородная связь между атомами O7-H7.....O11, длина донорно-акцепторной связи $2.828(3)\text{Å}$ (рис.).

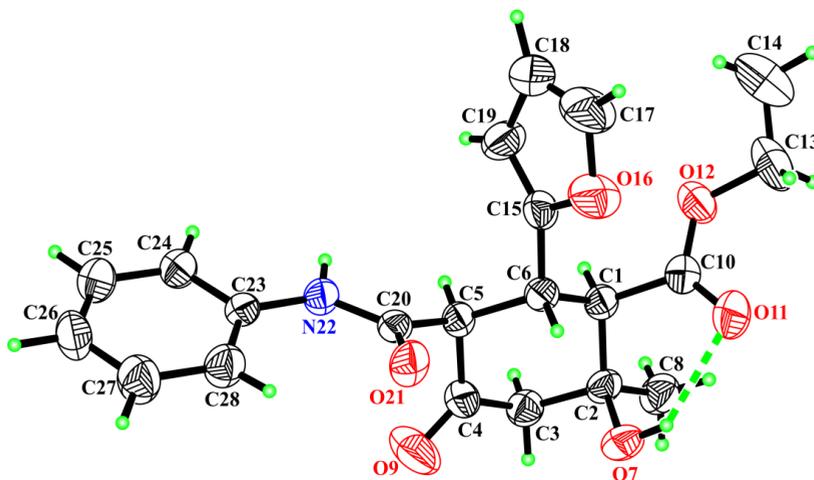


Рис. Строение молекулы 7г с нашей нумерацией атомов. Эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний изображены на уровне 50% вероятности. Водородная связь показана пунктирами.

Экспериментальная часть

ИК- спектры сняты на спектрофотометре "Nicolet Avatar 330 FT-IR" в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе Varian "Mercury 300VX" с рабочими частотами 300.077 и 75 МГц, растворитель — ДМСО- d_6 - CCl_4 (1:3), внутренний стандарт — ТМС. Температуры плавления определены на столике "Voëtius".

Общая методика проведения взаимодействия ариламинов ацетоуксусной кислоты (1) с ариленацетоуксусным эфиром (6, халкон). Этанольный (или

ацетонитрильный) раствор эквимольных количеств **1** и **6** и катализатора (триэтиламина или пиперидина) оставляли при 20-25°C до полного завершения реакции (контроль ТСХ), после чего выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали абсолютным эфиром. Из фильтрата после удаления растворителя остается вязкая масса, из которой в некоторых случаях удавалось выделить продукты. Выходы полученных соединений **7**, **8**, **13** и номера опытов приведены в таблице.

Взаимодействие амида 1а с халконом 6а (№1). Из 0.18 г (1 ммоль) **1а** и 0.22 г (1 ммоль) **6а** в присутствии ТЭА получили 0.15 г этил 2-гидрокси-2-метил-4-оксо-6-фенил-5-(фенилкарбамоил)циклогексанкарбоксилата (**7а**), т.пл. 226-227°C (этанол). ИК- спектр, ν , см^{-1} : 3451 (ОН), 2291 (NH), 1716 (COOC), 1660 (CO), 1610 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.89 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.30 с (3H, CH₃); 2.45 д (1H, J=13.8, CH₂); 2.78 дд (1H, J=13.8, 1.2, CH₂); 3.27 д (1H, J=12.2, CH); 3.79 д (1H, J=12.2, CH); 3.83 к (2H, J=7.1, OCH₂); 4.05 т (1H, J=12.2, CHPh); 4.43 д (1H, J=1.2, OH); 6.91 тт (1H, J=7.4, 1.1, 2Ph) и 7.09-7.24 м (5H), 7.29-7.33 м (2H); 7.37-7.42 м (2H); 9.42 с (1H, NH). Найдено, %: С 70.05; Н 6.07; N 4.00. C₂₃H₂₅NO₅. Вычислено, %: С 69.86; Н 6.37; N 3.54. Из фильтрата выделили 0.13 г кристаллов, которые, по данным ЯМР спектроскопии, представляют собой смесь соединений **7а** и **8а** в соотношении 1:2, из которой дробной перекристаллизацией выделили **8а**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 1.03 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.32 с (3H, CH₃CONH); 2.44 д (1H, J=13.9, CH₂); 2.78 дд (1H, J=13.9, 1.6, CH₂); 3.16 д (1H, J=11.3, CH); 3.90-4.00 м (2H, OCH₂); 3.93 м (1H, CH); 3.98 м (1H, CHPh); 4.91 уш.с (1H, OH); 6.94 тт (1H, J=7.3, 1.2, 2Ph); 9.51 с (1H, NH).

Взаимодействие амида 1а с халконом 6б (№2). Из 0.34 г (1.9 ммоль) **1а** и 0.5 г (1.9 ммоль) **6б** в присутствии пиперидина получили 0.29 г **7б**, т.пл. 217°C (этанол). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3520 (ОН), 3300 (NH), 1720 (COOC), 1660 (CO), 1600 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.97 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.33 с (3H, CH₃); 2.47 д (1H, J=13.7, CH₂); 2.86 уш. д (1H, J=13.7, CH₂); 3.44 д (1H, J=12.2, CH); 3.84 д (1H, J=12.2, CH); 3.81-3.92 м (2H, OCH₂); 4.24 т (1H, J=12.2, CHAr); 4.68 уш. с (1H, OH); 6.88-6.94 м (1H, 4-Н Ph); 7.10-7.18 м (2H, 3.3¹-Н Ph); 7.37-7.42 м (2H, 2.2¹-Н Ph); 8.07-8.12 м (2H) и 7.59-7.64 м (2H, C₆H₄NO₂); 9.50 с (1H, NH). Найдено, %: С 62.30; Н 5.49; N 6.50. C₂₃H₂₄N₂O₇. Вычислено, %: С 62.72; Н 5.49; N 6.36.

Взаимодействие амида 1а с халконом 6в (№3). Из 0.35 г (2 ммоль) **1а** и 0.5 г (2 ммоль) **6в** в присутствии пиперидина получили 0.35 г **7в**, т.пл. 222°C (этанол). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3524 (ОН), 3262 (NH), 1719 (COOC), 1658 (CO), 1601 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.96 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.31 с (3H, CH₃); 2.45 д (1H, J=13.7, CH₂); 2.79 дд (1H, J=13.7, 1.0, CH₂); 3.30 д (1H, J=12.2, CH); 3.76 д (1H, J=12.2, CH); 3.87 к (2H, J=7.1, OCH₂); 4.07 т (1H, J=12.2, CH); 4.5 д (1H, J=1.0, OH); 6.92 уш.т (1H, J=7.4, Н-4 Ph); 7.12-7.19 м (2H, Н-3.3¹ Ph); 7.18-7.23 м (2H, C₆H₄); 7.30-

7.35 м (2H, C₆H₄); 7.39-7.43 м (2H, H-2,6 Ph); 9.43 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.4 (CH₃); 28.1 (CH₃); 40.1 (CH-Ar) (4); 53.7 (CH₂); 56.2 (CH) (1); 59.2 (OCH₂); 62.3 (CH) (3); 72.2 (COH); 118.9 (2.2¹-CH Ph); 122.4 (4-CH Ph); 127.4 (3.3¹-CH Ph); 127.8 (2CH, C₆H₄Cl); 129.8 (2CH, C₆H₄Cl); 138.6; 139.0; 165.0 (NCO); 171.0 (OCO); 202.9 (CO). Найдено, %: С 63.91; Н 5.21; N 3.57; Cl 7.89. С₂₃H₂₄NO₅Cl. Вычислено, %: С 64.26; Н 5.59; N 3.26; Cl 8.27. Из фильтрата выделили 0.12 г **8в**, т.пл. 198⁰С (этанол). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3427, 3403 (ОН, NH), 1729 (COOC), 1704 (CO), 1664 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 1,07 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.32 с (3H, CH₃); 2.44 д (1H, J=13.8, CH₂); 2.78 уш. д (1H, J=13.8, CH₂); 3.16 д (1H, J=11.5, CH) (1); 3.88-4.03 м (4H, OCH₂, 2CH); 4.91 уш. с (1H, OH); 6.95 уш. т (1H, J=7.4, 4-Н Ph); 7.12-7.22 м (4H, Ar); 7.26-7.35 м (4H, Ar); 9.56 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.6 (CH₃); 28.1 (CH₃); 43.9 (CH-Ar) (4); 52.9 (CH₂); 56.3 (CH) (1); 59.5 (OCH₂); 61.3 (CH) (3); 72.8 (COH); 119.7 (2.2¹-CH Ph); 123.1 (4-CH Ph); 127.6 (2CH, Ar); 127.8 (2CH, Ar); 129.6 (2CH, Ar); 131.7; 137.5; 138.0; 167.3 (NCO); 170.3 (OCO); 201.7 (CO). Найдено, %: С 63.78; Н 5.48; N 3.46; Cl 8.92.

Взаимодействие амида 1а с халконом бд (№4). Из 0.44 г (2.5 ммоль) **1а** и 0.5 г (2.5 ммоль) **бдс** в присутствии пиперидина получили 0.33 г **7г**, т.пл. 201⁰С (этанол). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3485 (ОН), 3306 (NH), 1704 (COOC), 1659 (CO), 1604 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 1,12 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.30 с (3H, CH₃); 2.43 д (1H, J=13.9, CH₂); 2.71 дд (1H, J=13.9, 0.9, CH₂); 3.22 д (1H, J=12.2, CH); 3.76 д (1H, J=12.2, CH); 4.01 к (2H, J=7.1, OCH₂); 4.22 т (1H, J=12.2, CH-Fur); 4.50 д (1H, J=0.9, OH); 6.07 дд (1H, J=3.3, 0.8, 3-Н Fur); 6.21 дд (1H, J=3.3, 1.9, 4-Н Fur); 6.95 тт (1H, J=7.4, 1.2, 4-Н Ph); 7.16-7.23 м (2H, 3.3¹-Н Ph); 7.35 дд (1H, J=1.9, 0.8, 5-Н Fur); 7.46-7.51 м (2H, 2.2¹-Н Ph); 9.55 с (1H, NH). Найдено, %: С 65.14; Н 6.34; N 3.41. С₂₁H₂₃NO₆. Вычислено, %: С 65.44; Н 6.02; N 3.63.

Взаимодействие амида 1б с халконом ба (№5). Из 0.86 г (4.5 ммоль) **1б** и 0.98 г (4.5 ммоль) **ба** в присутствии пиперидина получили 0.8 г **7д**, т.пл. 223⁰С (этанол). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3499 (ОН), 3299 (NH), 1707 (COOC), 1655 (CO), 1591 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 0,89 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.31 с (3H, CH₃COH); 1.83 с (3H, CH₃Ar); 2.46 д (1H, J=14.0, CH₂); 2.76 уш.д (1H, J=14.0, CH₂); 3.25 д (1H, J=12.2, CH); 3.84 к (2H, J=7.1, OCH₂); 3.87 д (1H, J=12.2, CH); 4.03 т (1H, J=12.2, CHPh); 4.42 уш.с (1H, OH); 6.92-7.38 м (9H, Ar); 8.82 с (1H, NH). Найдено, %: С 70.72; Н 6.40; N 3.82. С₂₄H₂₇NO₅. Вычислено, %: С 70.40; Н 6.65; N 3.42. Из фильтрата выделили 0.25 г **8д**, т.пл. 177-178⁰С (этанол). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3364 (ОН, NH), 1739 (COOC), 1714 (CO), 1655 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 1.03 т (3H, J=7.1, CH₃CH₂); 1.39 с (3H, J=7.1, CH₃C(OH)); 1.82 с (3H, CH₃Ar); 2.46 д (1H, J=13.9, CH₂); 2.80 д д (1H, J=13.9, 1.3, CH₂); 3.26 д (1H, J=11.6, CH); 3.83-4.00 м (4H, OCH₂ и 2CH); 5.06 уш. с (1H, OH);

6.88-7.04 м (4Н, Аг); 7.16-7.36 м (5Н, Аг); 9.15 с (1Н, NH). Найдено, %: С 70.68; Н 6.20; N 3.09.

Взаимодействие амида 1б с халконом 6а в ацетонитриле (№6). Из 0.44 г (2.3 ммоль) **1б** и 0.5 г (2.3 ммоль) **6а** в присутствии пиперидина в ацетонитриле получили 0.34 г кристаллов, которые, по данным ЯМР ^1H спектроскопии, представляют собой смесь соединений **7д** и **13д** в соотношении 3:2. Спектр ЯМР ^1H , **13д**, δ , м. д.: 1.42 с (3Н, CH_3); 1.83 с (3Н); 1.85 с (3Н); 2.43 д (1Н, CH_2) и 2.47 д (1Н, CH_2); 3.23 д (1Н, CH); 3.83 д (1Н); 4.05 т (1Н, CH-Ar); 5.1 уш. с (1Н, OH); 7.0-7.18 м (13Н, Аг); 8.82 с (1Н, NH); 9.12 с (1Н, NH).

Взаимодействие амида 1б с халконом 6б (№7). Из 0.95 г (5 ммоль) **1б** и 1.3 г (5 ммоль) **6б** в присутствии пиперидина получили 1.1 г **7е**, т.пл. 220°C (этанол). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3490 (OH), 3260 (NH), 1695 (COOC), 1625 (CO), 1570 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.98 т (3Н, $J=7.1$, CH_3); 1.33 с (3Н, CH_3COH); 1.86 с (3Н, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 2.47 д (1Н, $J=13.8$, CH_2); 2.84 уш. д (1Н, $J=13.8$, CH_2); 3.42 д (1Н, $J=12.2$, CH); 3.82-3.93 м (2Н, OCH_2); 3.94 д (1Н, $J=12.2$, CH); 4.23 т (1Н, $J=12.2$, CHAr); 4.67 уш. с (1Н, OH); 7.09-7.13 м (1Н) и 6.92-7.04 м (3Н, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH-}o$); 8.10-8.15 м (2Н) и 7.60-7.65 м (2Н, C_6H_4 -); 8.92 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.5 (CH_3); 17.2 (CH_3); 28.1 (CH_3); 40.1 (CH-Ar) (4); 53.8 (CH_2); 55.8 (CH) (1); 59.3 (OCH_2); 61.3 (CH) (3); 72.3 (COH); 122.4 (4-CH, PhNO_2); 124.6 (2,2'-CH Ph); 124.9 (2-CH Ph); 125.1, 129.5, 129.6, 131.4, 135.6, 146.2, 148.3, (C-Ar); 164.9 (NCO); 170.5 (OCO); 202.5 (CO). Найдено, %: С 63.09; Н 5.59; N 6.47. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено, %: С 63.43; Н 5.77; N 6.16.

Взаимодействие амида 1б с халконом 6г (№8). Из 0.38 г (2 ммоль) **1б** и 0.5 г (2 ммоль) **6г** в присутствии пиперидина получили 0.48 г кристаллического вещества, в котором, согласно данным ЯМР спектра, присутствуют характерные сигналы соединений **7ж**, **8ж** и **13ж** в соотношении 6:1:4. Из смеси дробной кристаллизацией выделили чистый **13ж** с т.пл. $245-46^\circ\text{C}$ [6]. Спектр ЯМР ^1H , **7ж**, δ , м. д.: 0.95 т (3Н, OCH_2CH_3); 1.30 с (3Н, CH_3COH); 4.39 с (1Н, OH); 8.00 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^1H , **8ж**, δ , м. д.: 1.08 т (3Н, OCH_2CH_3); 1.39 с (3Н, CH_3COH); 5.05 с (1Н, OH); 9.012 с (1Н, NH).

Взаимодействие амида 1в с халконом 6а (№9). Из 0.22 г (1.15 ммоль) **1в** и 0.25 г (1.15 ммоль) **6а** в присутствии ТЭА получили 0.2 г **7з**, т.пл. $233-234^\circ\text{C}$ (этанол). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3519 (OH), 3308 (NH), 1713 (COOC), 1660 (CO), 1612 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.89 т (3Н, $J=7.1$, CH_3); 1.30 с (3Н, CH_3); 2.24 с (3Н, $\text{CH}_3\text{-Ar}$); 2.45 д (1Н, $J=13.8$, CH_2); 2.77 д (1Н, 13.8, 1.2, CH_2); 3.26 д (1Н, $J=12.2$, CH); 3.76 д (1Н, $J=12.2$, CH); 3.83 к (2Н, $J=7.1$, OCH_2); 4.05 т (1Н, $J=12.2$, CHPh); 4.42 д (1Н, $J=1.2$, OH); 6.92-6.97 м (2Н, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$); 7.09-7.15 м (1Н, 4HPh); 7.18-7.33 м (6Н, Аг); 9.29 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.3 (CH_3); 20.2 (CH_3); 28.1 (CH_3); 43.5 (CH-Ar); 53.6 (CH_2); 56.4 (HCOO); 59.1 (OCH_2); 62.4 (HCON);

72.2 (СОН); 119.0 (2СНС₆Н₄); 126.2 (СН, Ph); 127.3 (2СН); 128.1 (2СН); 128.2 (2СН); 131.3; 136.1; 140.0; 164.9 (NCO); 171.3 (СОС); 203.1(СО).
Найдено, %: С 70.08; Н 6.69; N 3.87. С₂₄Н₂₇NO₅. Вычислено, %: С 70.40; Н 6.65; N 3.42. Из фильтрата выделили 0.06 г кристаллов, в ЯМР спектрах которых присутствуют характерные сигналы продуктов **8з** и **13з** в соотношении 4:3. Спектр ЯМР ¹Н, **8з** δ, м. д., Гц: 1.02 т (3Н, J=7.1, СН₃); 1.30 с (3Н, СН₃СОН); 4.92 с (1Н, ОН); 9.39 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ¹Н, **13з**. δ, мд., Гц: 1.30 с (3Н, СН₃СОН); 5.10 уш. с (1Н, ОН); 9.42 шс (2Н, 2NH)

Взаимодействие амида 1в с халконом 6в (№10). Из 0.38 г (2 ммоль) **1в** и 0.5 г (2 ммоль) **6в** в присутствии пиперидина получили 0.35 г **7и**, т.пл. 260⁰С (этанол). ИК- спектр, ν, см⁻¹: 3303 (ОН), 3207 (NH), 1715 (СООС), 1657 (СО), 1611(CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., Гц: 0,96 т (3Н, J=7.1, СН₃); 1.30 с (3Н, СН₃); 2.25 с (3Н, СН₃-Ar); 2.43 д (1Н, J=13.8, СН₂); 2.78 дд (1Н, J=13.8, 1.0, СН₂); 3.28 д (1Н, J=12.2, СН); 3.73 д (1Н, J=12.2, СН); 3.87 к (2Н, J=7.1, ОСН₂); 4.05 т (1Н, J=12.2, СНAr); 4.50 д (1Н, J=1.0, ОН); 6.93-6.98 м (2Н, Ar); 7.14-7.34 м (6Н); 9.33 с (1Н, NH).
Найдено, %: С 65.32; Н 5.76; N 3.47; Cl 8.21. С₂₄Н₂₆NO₅Cl. Вычислено, %: С 64.93; Н 5.90; N 3.16; Cl 7.99. Из фильтрата выделили 0.2 г **8и**, т.пл. 187-8⁰С (этанол). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3402, 3375 (ОН, NH), 1728 (СООС), 1677 (СО), 1661 (CON). Спектр ЯМР ¹Н, **8и**, δ, м. д., Гц: 1.07т (3Н, J=7.1, СН₃); 1.31 с (3Н, СН₃СОН); 2.25 с (3Н, СН₃Ar); 2.43 д (1Н, J=13.8, СН₂); 2.77 уш. д (1Н, J=13.8, СН₂); 3.12 д (1Н, J=11.5, СН); 3.83-4.05 м (4Н, ОСН₂ и 2.СН); 4.91 уш. с 1Н, ОН); 6.92-6.97 м(2Н); 7.10-7.15 м (2Н); 7.17-7.22 м (2Н); 7.30-7.35 м (2Н); 7.30-7.35 м (2Н, 2.С₆Н₄); 9.48 с (1Н, NH).
Найдено, %: С 64.80; Н 5.51; N 3.45; Cl 8.31.

Взаимодействие амида 1в с халконом 6б (№11). Из 0.36 г (1.9 ммоль) **1в** и 0.6 г (1.9 ммоль) **6б** в присутствии пиперидина получили 0.42 г **7к**, т.пл. 250⁰С (ацетонитрил). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3512 (ОН), 3304 (NH), 1716 (СООС), 1703 (СО), 1656(CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., Гц: 0,97 т (3Н, J=7.1, СН₃); 1.32 с (3Н, СН₃); 2.23 с (3Н, СН₃Ar); 2.46 д (1Н, J=13.8, СН₂); 2.85 уш. д (1Н, J=13.8, СН₂); 3.42 д (1Н, J=12.2, СН); 3.81 д (1Н, J=12.2, СН); 3.78-3.92 м (2Н, ОСН₂); 4.23 т (1Н, J=12.2, СНAr); 4,66 уш. с (1Н, ОН); 6.91-6.96 м (2Н, С₆Н₄СН₃); 7.23-7.28 м (2Н); 7.58-7.63 м (2Н, С₆Н₄NO₂); 8.06-8.11 м (2Н); 9.39 с (1Н, NH). Найдено, %: С 63.81; Н 5.59; N 6.27. С₂₄Н₂₆N₂O₇l. Вычислено, %: С 63.43; Н 5.77; N 6.16.

Взаимодействие амида 1г с халконом 6а (№12). Из 0.28 г (1.5 ммоль) **1г** и 0.33 г (1.5 ммоль) **6а** в присутствии пиперидина получили 0.45 г смеси соединений **7л** и **13л** в соотношении 2:1. Дробной перекристаллизацией выделили **7л**, т.пл. 208-10⁰С (этанол). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3500 (ОН), 3375(NH), 1720 (СООС), 1675 (СО), 1620 (CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., Гц: 0.89 т (3Н, J=7.1, СН₃); 1.30 с (3Н, СН₃); 2.26 с (3Н, СН₃-Ar); 2.45 д (1Н, J=13.8, СН₂); 2.77 дд (1Н, J=13.8, 1.1, СН₂); 3.26 д (1Н, J=12.2, СН);

3.78 д (1H, J=12.2, CH); 3.83 к (2H, J=7.1, OCH₂); 4.05 т (1H, J=12.2, CH-Ar); 4.43 д (1H, J=1.1, OH); 6.72 уш. д (1H, J=7.4, C₆H₄); 7.01 да (1H, J=7.9, 7.4, C₆H₄); 7.09-7.33 м (7H, Ar); 9.32 с (1H, NH). Найдено, %: С 70.85; Н 6.29; N 3.81. C₂₄H₂₇NO₅. Вычислено, %: С 70.40; Н 6.65; N 3.42. **13л**, т.пл. 204-5⁰С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3422 (ОН), 3243 (NH), 1724 (СО), 1668, 1639 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.35 с (3H, CH₃COH); 2.26 с (3H, CH₃Ar); 2.27 с (3H, CH₃Ar); 2.52 д (1H, J=13.9, CH₂); 2.70 да (1H, J=13.9, 1.1, CH₂); 3.15 д (1H, J=12.2, CH); 3.90 д (1H, J=12.2, CH); 4.10 т (1H, J=12.2, CHPh); 5.06 д (1H, J=1.1, OH); 6.71-6.79 м (2H, Ar); 6.99-7.27 м (9H); 7.32-7.37 м (2H); 9.32 с (2H, NH). Найдено, %: С 73.81; Н 6.25; N 5.68. C₂₉H₃₀N₂O₄. Вычислено, %: С 74.02; Н 6.43; N 5.95.

Взаимодействие амида 1г с халконом 6а (№13). Из 0.28 г (1.5 ммоль) **1г** и 0.33 г (1.5 ммоль) **6а** в присутствии ТЭА получили 0.25 г **7л**, т.пл. 209-10⁰С. Из фильтрата выделили 0.06 г **8л**, т.пл. 182-84⁰С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3393 (ОН, NH), 1729 (COOC), 1699 (СО), 1682 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.03 т (3H, J=7.1, CH₃CH₂); 1.32 с (3H, CH₃COH); 2.25 с (3H, CH₃Ar); 2.44 д (1H, J=13.9, CH₂); 2.77 да (1H, J=13.9, 1.6, CH₂); 3.15 д (1H, J=11.4, CH); 3.86-4.02 м (4H, OCH₂, и 2.CH); 4.92 уш. с (1H, OH); 6.73-6.77 м (1H); 6.99-7.01 м (2H); 7.08-7.15 м (2H); 7.18-7.24 м (2H); 7.29-7.34 м (2H, Ar); 9.43 с (1H, NH). Найдено, %: С 70.85; Н 7.01; N 3.81. C₂₄H₂₇NO₅. Вычислено, %: С 70.40; Н 6.65; N 3.42.

Взаимодействие амида 1д с халконом 6б (№14). Из 1.02 г (5 ммоль) **1д** и 1.3 г (5 ммоль) **6б** в присутствии пиперидина получили 0.8 г **7м**, т.пл. 241⁰С (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3467 (ОН), 3257 (NH), 1713 (COOC), 1651 (СО), 1600(CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 0.98 т (3H, J=7.0, CH₃); 1.33 с (3H, CH₃); 1.79 с (3H, CH₃); 2.22 с (3H, CH₃); 2.48 д (1H, J=13.8, CH₂); 2.83 д (1H, J=13.8, CH₂); 3.40 д (1H, J=12.2, CH); 3.87 к (2H, J=7.1, OCH₂); 3.89 д (1H, J=12.2, CH); 4.22 т (1H, J=12.2, CH-Ar); 4.65 с (1H, OH); 6.78-6.83 м (2H, C₆H₃); 6.93 д (1H, J=7.8, C₆H₃); 7.59-7.64 м (2H, C₆H₄); 8.10-8.15 м (2H); 8.82 с (1H).

Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 13.5 (CH₃); 17.1 (CH₃); 20.3 (CH₃); 28.1 (CH₃-Ar); 40.1 (CH-Ar); 43.4 (CH-Ar); 53.8 (CH₂); 55.8 (CH); 59.4 (OCH₂); 61.3 (CH); 72.4 (C-OH); 122.4, 125.0, 125.7, 129.6, 130.1, 131.4, 132.9, 133.7, 146.2, 148.3 (CH-Ar); 164.9 (NCO); 170.5 (OCO); 202.5 (CO). Найдено, %: С 64.31; Н 5.99; N 6.10. C₂₅H₂₈N₂O₇. Вычислено, %: С 64.09; Н 6.02; N 5.98..

Взаимодействие амида 1е с халконом 6а (№15). Из 0.48 г (2.3 ммоль) **1е** и 0.5 г (2.3 ммоль) **6а** в присутствии пиперидина получили 0.39 г кристаллов, представляющих собой смесь **7н** и **13н** в соотношении 2:1, из которой были выделены дробной перекристаллизацией **7н**, т.пл. 219-220⁰С (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3501 (ОН), 3291 (NH), 1721 (COOC), 1653 (СО), 1601 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 0.89 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.30 с (3H, CH₃COH); 2.44 д (1H, J=13.8, CH₂); 2.77 да (1H, J=13.8, 1.1, CH₂); 3.26 д (1H, J=12.2, CH); 3.70 с (3H, OCH₃); 3.74 д (1H, J=12.2,

CH); 3.83 к (2H, J=7.1, OCH₂); 4.04 т (1H, J=12.2, CHPh); 4.42 д (1H, J=1.1, OH); 6.66-6.71 м (2H, C₆H₄OCH₃); 7.09-7.15 м (1H, 4-H, Ph); 7.18-7.24 м (2H, 3,3¹-H, Ph); 7.25-7.30 м (2H, C₆H₄OCH₃); 7.28-7.33 м (2H, H-2,2¹, Ph); 9.27 с (1H, NH). Найдено, %: С 67.36; Н 6.72; N 3.58. С₂₄H₂₇NO₆. Вычислено, %: С 67.75; Н 6.40; N 3.29. **13н**, т.пл. 233-4⁰С (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3513 (OH), 3313 (NH), 1724 (CO), 1673, 1648 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: **13н** 1.27 с (3H, CH₃OH); 2.48 д (1H, J=13.9, CH); 2.69 д (1H, J=13.9, CH); 3.10 д (1H, J=12.1, CH); 3.70 с (6H, 2(OCH₃)); 3.85 д (1H, J=12.1, CH); 4.08 т (1H, J=12.1, CH-Ar); 5.07 с (1H, OH); 6.62-6.66 м (4H, Ar); 7.04-7.4 м (9H, Ar); 9.2 с (1H, NH); 9.26 с (1H, NH). Найдено, %: С 69.64; Н 6.41; N 5.28. С₂₉H₃₀N₂O₆. Вычислено, %: С 69.31; Н 6.02; N 5.57.

Взаимодействие амида 1е с халконом ба (№16). Из 0.3 г (1.5 ммоль) **1е** и 0.33 г (1.5 ммоль) **ба** в присутствии ТЭА получили 0.27 г **7н**, т.пл. 219⁰С.

Взаимодействие амида 1е с халконом ба в ацетонитриле (№ 17). Из 0.48 г (2.3 ммоль) **1е** и 0.5 г (2.3 ммоль) **ба** в присутствии ТЭА в ацетонитриле получили 0.31 г **13н**, т.пл. 234⁰С. Из фильтраата выделили 0.2 г **7н**, т.пл. 220⁰С.

Взаимодействие амида 1ж с халконом ба (№18). Из 0.33 г (1.5 ммоль) **1ж** и 0.33 г (1.5 ммоль) **ба** в присутствии ТЭА получили 0.34 г **7о**, т.пл. 195-6⁰С (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3507 (OH), 3358 (NH), 1727 (COOC), 1705 (CO), 1610(CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 0.89 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.31 с (3H, CH₃CON); 2.45 д (1H, J=13.8, CH₂); 2.84 дд (1H, J=13.8, 1.2, CH₂); 3,32 д (1H, J=12.2, CH); 3.83 к (1H, J=7.1, OCH₂); 3.87 д (1H, J=12.2, CH); 4.07 т (1H, J=12.2, CH-Ar); 4.49 д (1H, J=1.2, OH); 7.08-7,14 м (1H, 4-H, C₆H₅); 7.17-7.23 м (2H, 3,3¹-H, C₆H₅); 7.29-7.34 м (2H, 2,2¹-H, C₆H₅); 7.65-7.70 м (2H, C₆H₄) и 8.02-8.07 м (2H); 10.11 с (1H, NH). Найдено, %: С 62.43; Н 5.84; N 6.78. С₂₃H₂₄N₂O₇. Вычислено, %: С 62.78; Н 5.49; N 6.36.

Взаимодействие амида 1ж с халконом ба (№19). Из 0.25 г (1.2 ммоль) **1ж** и 0.32 г (1.2 ммоль) **ба** в присутствии ТЭА получили 0.31 г **7п**, т.пл. 235-6⁰С (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3479 (OH), 3359 (NH), 1720 (COOC), 1693 (CO), 1613(CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 0.98 т (3H, J=7.1, CH₃); 1.33 с (3H, CH₃); 2.47 д (1H, J=13.9, CH₂); 2.91 д (1H, J=13.9, CH₂); 3,50 д (1H, J=12.2, CH); 3.87 к (2H, J=7.1, OCH₂); 3.93 д (1H, J=12.2, CH); 4.25 т (1H, J=12.2, CH-Ar); 4.74 уш. с (1H, OH); 7.60-7.70 м (4H, 2C₆H₄); 8.02-8.12 м (4H); 10.21 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 57.31; Н 4.42; N 8.35. С₂₃H₂₃N₃O₉. Вычислено, %: С 56.91; Н 4.78; N 8.66.

**ԱՐԻԼԻԴԵՆԱՅԵՏՈՔԵՏԱԽԱՄԱԹՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ԵՎ ԱՅԵՏՈՔԵՏԱԽԱՄԱԹՎԻ
ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՐՈՒՄ ՄԻՍԱԵԼԻ
ՌԵՏՐՈՒԵԱԿՅԻԱՅԻ ԸՆԹԱՆԱԼՈՒ ՆՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ
Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ,
Ն. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ն. Մ. ԿԻԿՈՅԱՆ,
Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ ացետոքացախաթթվի ամիդները և արիլիդենացետոքացախաթթվի էսթերի փոխազդեցությունը էթանոլում, պրիպերիդինի կամ տրիէթիլամինի ներկայությամբ ընթանում է սենյակային ջերմաստիճանում, և համաձայն ՄՄՊ և ՌԿԱ սպեկտրոսկոպիայի տվյալների, առաջացնելով տեղակալված ցիկլոհեքսանոններ, երկու ռեգիոիզոմերների տեսքով:

Պարզվել է, որ կախված կատալիզատորի հիմնայնությունից և լուծիչի բնույթից (էթանոլ, ացետոնիտրիլ), նշված փոխազդեցության ընթացքում գոյանում է նաև Միխայելի ռետրոհեքսանոնի արգասիք՝ N¹,N³,2-տրիարիլ-4-հիդրօքսի-4-մեթիլ-6-օքսոցիկլոհեքսան-1,3-դիկարբոքսամիդ:

Արձանագրվել է ևս մեկ օրինաչափություն, համաձայն որի, փոխազդեցության ընթացքում գոյացած միջանկյալ ադուկտի կարբոցիկլման հետևանքով հիմնականում գոյանում է այն իզոմերը, որն առաջանում է ացետոքացախաթթվի էսթերային ֆորգամենտում առկա կարբոնիլ խմբի մասնակցությամբ: Այս հանգամանքը ցույց է տալիս, որ ադուկտի կարբոցիկլման ռեգիոքրիմիան հիմնականում կախված է փոխազդեցությանը մասնակցող երկու ացետիլ խմբի էլեկտրոֆիլությունից և ոչ թե նուկլեոֆիլությունից:

**ON THE POSSIBILITY OF MICHAEL RETROREACTION AT INTERACTION
OF ARYLIDENACETOACETIC ETHER WITH ACETIC ACID AMIDES**

**S. S. HAYOTSYAN^a, A. A. SARGSYAN^a, A. Kh. KHACHATRYAN^{a,b}, A. E. BADASYAN^a,
H. A. PANOSYAN^a, A. G. AYVAZYAN^a, N. M. KIKOYAN^c,
S. G. KONKOVA^a and M. S. SARGSYAN^a**

^aThe Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry of NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

^bCrisis Management State Academy
1, Acharyan Str., Yerevan, 0040, Armenia

^cArmenian National Agrarian University
74, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: mushegh.sargsyan@yahoo.com

Tel.: +37493284843

It has been shown that interaction of arylamides of acetoacetic acid with ether of arylidenacetoacetic acid occurs in presence of piperidine or TEA at room temperature and according to data of PMR and XRD, forming the substituted cyclohexanones in the form of two regio isomers.

It was found that depending on the basicity of the catalyst and the nature of the solvent (ethanol, acetonitrile), the products of the Michael retro reaction - N¹,N³,2-triaryl-4-hydroxy-4-methyl-6-oxocyclohexane-1,3-dicarboxamides were also formed.

One more regularity has been discovered according to which in case of carbocyclization of the intermediate adduct, the isomer is mainly formed, which is

obtained by participation of the carbonyl group found in the fragment of acetoacetic ether. This fact prompts that the regiochemistry of the carbocyclization of adduct, principally, depends on electrophilicity of the acetic groups.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Grob C.A., Bauman W.* // Acta, 1955, v. 38, p. 594.
- [2] ARKIVOC, 2010, xi, p. 254.
- [3] *Айоцян С.С., Асратян А.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г., Паносян Г.А., Саргсян М.С.* // ХГС, 2015, т. 51, №7, с 682.
- [4] *Саргсян М.С., Асратян А. Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, №2-3, с 262.
- [5] *Саргсян М.С., Айоцян С. С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №1, с 137.
- [6] *Gein V.L., Lavandovskaya E.V., Nosova, Antonova M.V., Voromino E.V., Vahkrin M.J., Krivenko A.P.* // Pharm. Chem. Journal, 2007, v 41, №12, p. 643.
- [7] *Sheldrick G.M.* "Crystal structure refinement with SHELXL", Acta Cryst., 2015, C71, p. 3.