՝ ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ՝ ՏԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ՝ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ՝ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Кијшиџшնի քիմիшկшն հшնդես
Химический журнал Армении 72, №1-2, 2019 Chemical Journal of Armenia

УДК 547.484 + 547.592 + 547.447

СИНТЕЗ 3-АЦЕТИЛ-4-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-6-ОКСО-2,N-ДИАРИЛЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСАМИДОВ

А. А. САРГСЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26 E-mail: anushsargsyan999@gmail.com

Поступило 20 XI 2018

Установлено, что взаимодействие ариламидов ацетоуксусной кислоты с арилиденацетилацетоном протекает в присутствии триэтиламина или пиперидина при комнатной температуре, и, согласно данным ЯМР и РСА, образуются 3-ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2,N-диарилциклогексанкарбоксамиды. Высказано предположение, что образование только одного региоизомера обусловлено тем, что при карбоциклизации промежуточного аддукта решающую роль играет электрофильность ацетильных групп, присутствующих в аддукте, а не нуклеофильность.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 7.

Химия многофункциональных соединений интересна тем, что дает возможность подобрать условия, при которых будет реагировать та или иная функциональная группа. Это в полной мере относится к реакциям внутримолекулярной циклизации, приводящим к продуктам, содержащим карбо- или гетероциклы.

В синтезе многофункциональных соединений заметное место занимает реакция Михаэля, которая предоставляет возможность получить аддукты, способные подвергнуться циклизации [1-3]. Ранее было показано, что при взаимодействии ариламидов ацетоуксусной кислоты (1) с этоксиметилиденацетилацетоном (2) в присутствии триэтиламина образующийся промежуточный аддукт 3 подвергается как азациклизации по пути а, так и ретро-реакции Михаэля по пути б (схема 1) [4].



С целью выяснения региохимии превращения, т.е. изучения влияния на ход реакции замены этоксиметиленовой группы в халконе 2 на арилиденовую группу в настоящей работе изучено взаимодействие амидов ацетоуксусной кислоты 1 с арилиденацетилацетоном 6.

Исследования показали, что указанное взаимодействие протекает при комнатной температуре в присутствии триэтиламина или пиперидина, приводя к образованию (по данным спектроскопии ЯМР и РСА) 3-ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2,N-диарилциклогексанкарбоксамидов 8 с выходами 27-60% (схема 2).



а. R=Ar=C₆H₅; б. R=2-Me-C₆H₄, Ar= C₆H₅; в. R=4-Me-C₆H₄, Ar= C₆H₅; г. R= C₆H₅, Ar= α -фурил; д. R=2-Me-C₆H₄, Ar= α -фурил; е. R=3-Me-C₆H₄, Ar= α -фурил; ж. R= C₆H₅CH₂, Ar= C₆H₅; з. R=2,4-Me₂ C₆H₃, Ar= 4-ClC₆H₄; B=TЭА, пиперидин.

Дифракционные измерения соединения 8г проведены при комнатной температуре на автодифрактометре CAD-4 «Enraf-Nonius» (графитовый монохроматор, Сu-K_а излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Параметры моноклинной элементарной ячейки определены и уточнены по 25 рефлексам с 21.44< θ <27.67. Структура расшифрована прямым методом. Координаты атомов водорода определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели «наездника» со следующими условиями: C-H=0.93÷0,98Å, U_{iso}(H)=1.2÷1.5U_{eq}(C). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном – для атомов водорода. Все расчеты были проведены по комплексу программ SHELXTL [5].

Кристаллографические данные в формате СІГ депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, номер депозита ССDС 1876344.

Основные кристаллографические и экспериментальные данные приведены в таблице.

Таблица

Кристаллографические характеристики	
Соединение	8г
Брутто-формула	$C_{20}H_{21}NO_5$
Молекулярный вес	603.16
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	Cc
a, b, c [Å]	13.531(2), 13.560(2), 39.632(4)
α, β, γ [град.]	90, 91.64(2), 90
$V [Å^3]$	7268.7(17)
Z	16
Плотность(выч.) [г/см ³]	1.299
$\mu(CuK_{\alpha}) [mm^{-1}]$	0.771
F(000)	3008
Размер кристалла [мм]	0.36×0.30×0.26
Экспериментальные данные	
Температура (К)	293
Излучение [Å]	1.54178
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$ [<i>2pad</i> .]	2.2; 74.9
Область сканирования	-16≤h≤16; 0≤k≤16; -49≤l≤47
Число измеренных отражений	14942
Число наблюдаемых отражений с	12743
$[I > 2.0 \sigma(I)]$	
Расчетные данные	
Nref, Npar	14324, 949
R, wR2, S	0.0480, 0.1433, 1.02

Основные кристаллографические характеристики и экспериментальные данные

Результаты РСА показали, что независимая часть элементарной ячейки содержит четыре молекулы соединения **a**, а общее число молекул в элементарной ячейке Z=16. В молекулах соединения **8**г имеются хиральные центры на асимметричных атомах C1, C2, C3 и C4. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в структуре участвуют лишь две конформации молекулы (1R,2S,3S,4R) и (1S,2R,3R,4S) в равных соотношениях (рис. 1). При этом данные энантиомеры попарно связаны некристаллографическим центром инверсии в целом, образуя нецентросимметричную структуру в рамках пространственной группы Сс.

В структуре молекулы соединения **8**г имеются три циклических фрагмента: фурановое кольцо, фенильное кольцо и один насыщенный цикл циклогексана. Оба ароматических кольца имеют почти идеальную планарную конформацию: максимальное смещение атомов от плоскости колец не превышает 0.0220(1) и 0.0146(1)Å, соответственно. Циклогексановое кольцо имеет конформацию «кресла», атомы C2, C3, C5 и C6 расположены в плоскости (максимальное отклонение 0.0163(1)Å), а атомы C1 и C4 отклонены от плоскости «кресла» соответственно на 0.6272(1) и -0.6933(1)Å.



Рис. 1. Атомная модель структуры соединения **8**г, эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний проведены на уровне 50% вероятности, показаны **a**-(1R,2S,3S,4R) и **б**-(1S,2R,3R,4S) конформеры.

Также выяснилось, что в молекуле соединения **8**г имеется внутримолекулярная водородная связь между атомами O24-H24^{....}O22, длина донорно-акцепторной связи 2.822(5)Å (рис. 2). В трехмерной упаковке молекулы соединения **8**г образуют бесконечную цепочку вдоль [0 0 1] с помощью межмолекулярной водородной связи N22-H22....O21 (длина донорно-акцепторной связи 2.900(3)Å) (рис. 2), а связь между цепочками, в основном, описывается вандерваальсовскими взаимодействиями.

Такой ход взаимодействия показывает, что промежуточный аддукт 7 (схема 2), который теоретически может подвергнуться как аза-, так и

карбоциклизации, в отличие от аддукта **3** (схема 1), подвергается только карбоциклизации. Причём образование соединений **8** означает, что при карбоциклизации решающую роль играет электрофильность, а не нуклеофильность ацильных групп. Такой вывод подтверждается и тем, что при взаимодействии амида **1** с арилиденацетоуксусным эфиром образующийся аддукт **11** подвергается карбоциклизации как по пути а, так и по пути б с преобладанием первого пути (схема 3) [6].



Рис. 2. Цепочки вдоль [0 0 1] образованы с помощью межмолекулярных водородных связей. Водородные связи показаны пунктирами.



Интересно отметить, что аналогичным образом ведет себя аддукт 16, получающийся при взаимодействии *n*-нитробензилиденацетилацетона 12 с ацетоуксусным эфиром 13 или *n*-нитробензилиденуксусного эфира 14 с ацетилацетоном 15 (схема 4), т.е. при циклизации образуются оба региоизомера 17, 18 в почти одинаковых количествах. Отметим, что, согласно литературным данным, в каждом случае образуется один региоизомер [7]. Схема 4



Как было отмечено выше, аддукт 7 (схема 2), в отличие от аддукта 3 (схема 1), не подвергается азациклизации, что, на наш взгляд, обусловлено термодинамическим фактором, т.е. в случае аддукта 3 до циклизации может произойти отщепление этанола с образованием сопряженной системы, а при азациклизации с отщеплением это сопряжение увеличивается. В случае же аддукта 7 такая возможность отсутствует, и поскольку нуклеофильность ацетильной группы больше, чем амидной, происходит карбоциклизация.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре "Nicolet Avatar 330 FT-IR" в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С получены на приборе Varian "Mercury 300VX" с рабочими частотами 300.077 и 75 $M\Gamma q$, растворитель – ДМСО-d-CCl₄ (1:3), внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на столике "Boëtius".

Общая методика проведения взаимодействия ариламидов ацетоуксусной кислоты 1 с арилиденацетилацетоном 6. Этанольный раствор эквимольных количеств соединений 1 и 6 и катализатора (триэтиламин или пиперидин) оставляли при 20-25°С до полного завершения реакции (ТСХ контроль), после чего выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали абсолютным эфиром и перекристаллизовывали из абсолютного этанола. После удаления этанола из фильтратов иногда оставалась вязкая масса, из которой выделить конкретные соединения не удавалось.

З-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенил-N-фенилциклогексан-карбоксамид (8а). Из 0.18 г (1 ммоль) амида 1а и 0.19 г (1 *ммоль*) халкона **6а** в присутствии ТЭА получили 0.21 г (58%) **8а**, т. пл. 218°С. ИК-спектр, v, cm^{-1} : 3417 (OH), 3398 (NH), 1710 (COC), 1694 (COC), 1681 (CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д., Γu : 1.25 с (3H, CH₃); 1.89 с (3H, CH₃); 2.47 д (1H, J=13.8, CH); 2.76 д (1H, J=13.8, CH); 3.34 д (1H, J=12.3, CH); 3.71 д (1H, J=12.0, CH); 4.13 дд (1H, J=12.3, 12.0, CH); 4.90 с (1H, OH); 6.91 тт (1H, J=7.4, 1.2, 2Ph) и 7.10-7.18 м (3H); 7.20-7.27 м (2H), 7.30-7.34 м (2H); 7.37-7.41 м (2H); 9.39 с (1H, NH). Найдено, %: С 72.62; H 6.11; N 3.53. С₂₂H₂₃NO₄. Вычислено, %: С 72.31; H 6.34; N 3.83.

3-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-о-толил-N-фенилцикло-гексан- карбоксамид (86). а) Из 0.34 г (1.8 *ммоля*) амида 16 и 0.34 г (1.8 *ммоля*) халкона 6а в присутствии ТЭА получили 0.41 г (60%) 86, т. пл. 228°С. ИК-спектр, v, *см*⁻¹: 3417 (ОН), 3387 (NH), 1706 (СОС), 1693(СО), 1680 (СОN). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., *Гų*: 1.25 с (3H, CH₃COH); 1.81 с (3H, CH₃Ph); 1.90 с (3H, CH₃CO); 2.48 д (1H, J=13.9, CH); 2.75 д (1H, J=13.9, CH); 3.32 д (1H, J=12.3, CH); 3.79 д (1H, J=12.0, CH); 4.09 дд (1H, J=12.3, 12.0, CH); 4.90 уш. (1H, OH), 6.91-7.10 м (4H, C₆H₄) и 7.13-7.20 м (1H), 7.22-7.29 м (2H); 7.30-7.35м (2H); 8.81 с (NH). Найдено, %: С 72.61; H 6.81; N 3.97. С₂₃H₂₅NO₄. Вычислено, %: С 72.80; H 6.64; N 3.69.

б) Из 1.9 г (10 *ммолей*) амида **16** и 1.9 г (1.8 *ммоля*) халкона **6а** в присутствии пиперидина получили 2.6 г (69%) **86**, т. пл. 227 °С.

3-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенил-N-толилциклогексан карбоксамид (8в). а) Из 0.28 г (1.5 *ммоля*) амида **1**в и 0.28 г (1.5 *ммоля*) халкона **6а** в присутствии ТЭА получили 0.31 г (54%) **8в**, т. пл. 207°С. ИК-спектр, v, *см*⁻¹: 3418 (OH), 3401 (NH), 1717 (COC), 1694 (CO), 1683 (CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., *Гų*: 1.24 с (3H, CH₃); 1.89 с (3H, CH₃); 2.24 с (3H, CH₃); 2.47 д (1H, J=13.8, CH); 2.75 д (1H, J=13.8, CH); 3.33 д (1H, J=12.4, CH); 3.68 д (1H, J=11.9, CH); 4.12 дд (1H, J=12.4, 11.9, CH); 4.89 с (1H, OH), 6.92-6.97 м (2H, ArH) и 7.10-7.16 м (1H), 7.20-7.33 м (6H); 9.27 с (1H, NH). Найдено, %: С 72.54; Н 6.50; N 3.72. С₂₃H₂₅NO₄. Вычислено, %: С 72.80; Н 6.64; N 3.69.

б) Из 0.38 г (2 *ммоля*) амида **1в** и 0.38 г (2 *ммоля*) халкона **6а** в присутствии пиперидина получили 0.32 г (42%) **8в**, т. пл. 206°С.

3-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-а-фурил-N-фенилцикло-гексан- карбоксамид (8г). Из 0.53 г (3 ммоля) амида 1а и 0.53 г (3 ммоля) халкона 6г в присутствии ТЭА получили 0.4 г (38%) 8г, т. пл. 210°С. ИК-спектр, v, *см*⁻¹: 3477 (OH), 3306 (NH), 1727 (CO), 1694 (CO), 1683 (CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., *Гц*: 1.23 с (3H, CH₃); 2.07 с (3H, CH₃); 2.45 д (3H, J=14.0, CH); 2.70 д (1H, J=14.0, CH); 3.22 д (1H, J=12.3, CH); 3.74 д (1H, J=11.9, CH); 4.29 дд (1H, J=12.3, 11.9, CH); 4.96 с (1H, OH); 6.11 дд (1H, J=3.2, 0.7, CH-Fur); 6.23 дд (1H, J=3.2, 1.9, CH-Fur); 6.96 тт (1H, J=7.4, 1.2, CH-Fur); 7.16-7.23 м (2H, Ph) и 7.38 дд (1H, J=1.9, 0.7);

7.46-7.51 м (1Н); 9.57 с (1Н, NН). Найдено, %: С 67.22; Н 5.53; N 3.60. С₂₀Н₂₁NO₅. Вычислено, %: С 67.59; Н 5.96; N 3.91.

3-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-а-фурил-N-о-толилциклогексанкарбоксамид (8д). а) Из 0.34 г (1.8 *ммоля*) амида 1д и 0.32 г (1.8 *ммоля*) халкона **6г** в присутствии ТЭА получили 0.33 г (50%) **8**д, т. пл. 223-224°С. ИК-спектр, v, *см*⁻¹: 3501 (OH), 3304 (NH), 1727 (CO), 1692 (CO), 1657 (CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., *Гц*: 1.24 с (3H, CH₃); 2.05 с (3H, CH₃); 2.07 с (3H, CH₃); 2.47 д (1H, J=14.0, CH); 2.68 д (1H, J=14.0, CH); 3.21 д (1H, J=12.3, CH); 3.84 д (1H, J=11.9, CH); 4.28 дд (1H, J=12.3, 11.9, CH); 4.95 с (1H, OH); 6.14 дд (1H, J=3.2, 0.7, CH-Fur); 6.27 дд (1H, J=3.2, 2.19, CH-Fur); 6.96 – 7.10 м (3H); 7.24-7.28 м (1H); 7.41 дд (1H, J=1.9, 0.7); 8.97 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м. д.: 17.5 (CH₃); 27.8 (CH₃); 29.6 (CH₃); 37.5 (CH); 54.3 (CH); 60.1 (CH); 61.8 (CH); 71.8 (COH); 106.7; 109.8; 124.5; 124.9; 125.2; 129.5; 131.5; 135.8; 141.3; 153.5; 165.3 (NCO); 202.8 (CO); 208.9 (CO).

б) Из 0.34 г (1.8 *ммоля*) амида 1д и 0.32 г (1.8 *ммоля*) халкона 6г в присутствии пиперидина получили 0.3 г (45%) 8д, т. пл. 224°С. Найдено, %: С 68.56; Н 6.49; N 3.47. С₂₁Н₂₃NO₅. Вычислено, %: С 68.28; Н 6.28; N 3.79.

3-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-а-фурил-N-м-толилциклогексанкарбоксамид (8е). Из 0.38 г (2 *ммоля*) амида 1е и 0.36 г (2 *ммоля*) халкона бг в присутствии пиперидина получили 0.3 г (40%) 8е, т. пл. 194°С. ИК- спектр, v, *см*⁻¹: 3475 (OH), 3325 (NH), 1724 (CO), 1685 (CO), 1658 (CON). Спектр ЯМР 1Н, δ, м. д., *Гц*: 1.23 с (3H, CH₃); 2.06 с (3H, CH₃); 2.30 с (3H, CH₃); 2.45 д (1H, J=13.9, CH); 2.69 д (1H, J=13.9, CH); 3.21 д (1H, J=12.3, CH); 3.72 д (1H, J=11.9, CH); 4.29 дд (1H, J=12.3, 11.9, CH); 4.95 с (1H, OH); 6.11 дд (1H, J=3.2, 0.7, CH-Fur); 6.23 дд (1H, J=3.2, 1.8, CH-Fur); 6.76 уш. д (1H, J=7.5, CH); 7.07 дд (1H, J=8.0, 7.5, CH); 7.24 уш. д (1H, J=8.0, CH); 7.34 уш. т (1H, J=1.9, CH); 7.37 дд (1H, J=1.8, 0.7, CH-Fur); 9.47 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м. д.: 21.0 (CH₃); 27.7 (CH₃); 29.6 (CH₃); 37.3; 54.3; 60.6; 61.6; 71.8; 106.6; 109.8; 116.0; 119.4; 123.2; 127.7; 136.8; 137.1; 141.2; 153.4; 165.0 (NCO); 202.7 (CO); 208.8 (CO). Найдено, %: C 68.57; H 6.31; N 3.43. C₂₁H₂₃NO₅. Вычислено, %: C 68.28; H 6.28; N 3.79.

3-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенил-N-бензилциклогексанкарбоксамид (8ж). Из 0.75 г (3.9 *ммоля*) амида **1ж** и 0.74 г (3.9 *ммоля*) халкона **6а** в присутствии пиперидина получили 0.45 г (31%) **8ж**, т. пл. 222°С. ИК- спектр, v, *см*⁻¹: 3408 (OH, NH), 1700 (CO), 1690 (CO), 1673 (CON). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., *Гц*: 1.23 с (3H, CH₃); 1.88 с (3H, CH₃); 2.44 д (1H, J=14.0, CH); 2.70 д (1H, J=14.0, CH); 3.28 д (1H, J=12.3, CH); 3.58 д (1H, J=12.0, CH); 4.00 дд (1H, J=15.4, 5.0, CH); 4.07 дд (1H, J=12.3, CH); 4.30 дд (1H, J=12.3, 12.0, CH); 4.30 дд (J=15.4, 6.6, CH); 4.85 с (1H, OH); 6.73-6.78 м (2H, CH) и 7.06-7.11 м (2H, CH); 7.19-7.32 м (5H, H-Ar); 7.83 уш. т (1H, J=5.9, NH).

3-Ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-п-СІ-фенил-N-2,4-диметилфенилциклогексанкарбоксамид (83). Из 0.37 г (1.8 *ммоля*) амида **13** и 0.4 г (1.8 *ммоля*) халкона **63** в присутствии ТЭА получили 0.38 г (49%) **83**, т. пл. 227°С. ИК-спектр, v, *см*⁻¹: 3427 (ОН), 3383 (NH); 1704 (CO), 1688 (CO), 1677 (CON).). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д., *Гц*: 1.25 с (3H, CH₃); 1.78 с (3H, CH₃); 1.94 с (3H, CH₃); 2.24 с (3H, CH₃); 2.48 д (1H, J=13.9, CH); 2.74 д (1H, J=13.9, CH); 3.33 д (1H, J=12.3, CH); 3.72 д (1H, J=12.0, CH); 4.10 дд (J=12.3, 12.0, CH); 4.95 с (1H, OH); 6.79-6.85 м (2H, CH-Ar) и 6.94 д (1H, J=7.8, CH); 7.22-7.27 м (2H, CH); 7.31-7.36 м (2H, CH); 8.75 с (1H, NH).

Взаимодействие *п*-нитробензилиденацетоуксусного эфира (14) с ацетилацетоном (15). Спиртовый раствор 0.63 г (2.5 *ммоля*) соединения 14 и 0.25 г (2.5 *ммоля*) соединения 15 в присутствии трёх капель ТЭА оставили при 20°С на один день. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли эфиром и получили 0.58 г (60%) белых сыпучих кристаллов, которые плавились при 191-194°С. Найдено, %: С 59.24; Н 5.51; N 3.60. С₁₈H₂₁NO₇. Вычислено, %: С 59.50; Н 5.83; N 3.95. Согласно данным ПМР спектроскопии, образовалась смесь изомеров – этил 5ацетил-2-гидрокси-2-метил-6-(4-нитрофенил)-4-оксоциклогексанкарбоксилат (17) и этил 3-ацетил-4-гидрокси-4-метил-2-(4-нитрофенил)-6оксоциклогексанкарбоксилат (18). Спектр ЯМР 1Н, δ , м. д., *Ги*: 0.96 т (J=7.1); 1.08 т (J=7.1); 1.25 с, 1.29 с; 1.92 с, 1.95 с; 2.40 д (J=13.6); 2.44 д (J=13.6); 2.87 д (J=13.6), 2.90 уш. д (J=13.6); 3.30 д (J=11.7); 3.45 д (J=12.0); 3.72 - 4.21 м; 4.66 с, 5.02 с; 7.57-7.63 м, 8.08-8.16 м.

Взаимодействие п-нитробензилиденацетилацетона 12 с ацетоуксусным эфиром 13. Спиртовый раствор 0.58 г (2.5 ммоля) соединения 12 и 0.33 г (2.5 ммоля) соединения 13 в присутствии трёх капель ТЭА оставили при 20°С на один день. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли эфиром и получили 0.55 г (61%) белых сыпучих кристаллов, которые плавились 189-193°С.

3-ԱՑԵՏԻԼ-4-৲ԻԴՐՕՔՍԻ-4-ՄԵԹԻԼ-6-ՕՔՍՈ-2,N-ԴԻԱՐԻԼՑԻԿԼՈ৲ԵՔՍԱՆԿԱՐԲՕՔՍԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ացետռջացախաԹԹվի արիլամիդների և արիլիդենացետիլացետոնի փոխազդեցուԹյունը էԹանոլում տրիէԹիլամինի կամ պիպերիդինի ներկայուԹյամբ ըն-Թանում է սենյակային ջերմաստիճանում, և Համաձայն ՄՄԴ և ՌԿԱ սպեկտրոսկոպիայի տվյալների, առաջացնելով մեկ ռեդիոիդոմեր՝ 3-ացետիլ-4-Հիդրօջսի-4-մեԹիլ-6-օջսո-2,N-դիարիլցիկլոՀեջսան-կարբօջսամիդներ 27-60% ելջերով: Վերջիններիս առաջացումը ցույց է տալիս, որ փոխազդեցուԹյան ընԹացջում դոյացած միջանկյալ ադուկտի կարբոցիկլման ժամանակ որպես էլեկտրոֆիլ Հանդես է դալիս այն ացետիլ խումբը, որը 104 գտնվում է ացետիլացետոնային ֆրագմենտում: Այս Հանգամանջը Թույլ է տալիս են-Թադրելու, որ կարբոցիկլման ռեդիոսելեկտիվուԹյունը պայմանավորված է ացետիլ խմբերի էլեկտրոֆիլուԹյամբ և ոչ Թե նուկլեոֆիլուԹյամբ: Այս դատողուԹյունները Հաստատվել են նաև ացետիլացետոնի և արիլիդենացետոջացախաԹԹվի էԹիլէսԹերի փոխազդեցուԹյան արդյունչով: Քանի որ այս դեպքում ացետիլ խմբերի էլեկտրոֆիլու-Թյունները քիչ են տարբերվում, այդ իսկ պատճառով ստացվում է երկու ռեդիոիզոմերների խառնուրդ:

SYNTHESIS 3-ACETYL-4-HYDROXY-4-METHYL-6-OXO-2,N-DIARYLCYCLOHEXANCARBOXAMIDE

A. A. SARGSYAN

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry of NAS RA 26, Azatutyan Ave., Yerevan, 0014, Armenia E-mail: anushsargsyan999@gmail.com Tel.: +37498621049

It has been shown, that interaction of acetoacetic acid arylamides with arylidenacetylacetone proceeds in presence TEA or piperidine at room temperature, and according to PMR and XRD data, it proceeds with the formation of one regioisomer, 3acetyl-4-hydroxi-4-methyl-6-oxo-2,N-diarylcyclohexancarboksamide with yields of 27-60%. The formation of the latters shows, that during interaction, the intermediate adduct formed in the process of carbocyclization, is the acetyl group, that is in the acetylacetone moiety acts as an electrophile. This circumstance makes it possible to assume, that regioselectivity the carbocyclization is due to the electrophilicity of the acetyl groups, but not to the nucleophilicity. These arguments are also confirmed by the results of the interaction of acetylacetone and arylidenacetoacetic ester. Since in this case, the electrophilicity of acetyl groups is little different, therefore is formed a mixture of two regioisomers.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дяченко В.Д., Ткачев Р.П. // ЖОрХ, 2003, т. 39, вып. 6, с. 807.
- [2] Дяченко В.Д., Ткачев Р.П. // ЖОрХ, 2006 т. 42, вып. 2, с. 167.
- [3] Дяченко В.Д., Ткачев Р.П., Битукова О.С. // ЖОрХ, 2008, т. 44, вып. 2. с. 159.
- [4] Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Конькова С.Г.
 // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №4, с. 605.
- [5] Sheldrick G.M. "Crystal structure refinement with SHELXL", Acta Cryst., 2015, C71, p.3.
- [6] Айоцян С.С., Саргсян А.А., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Айвазян А.Г., Кикоян Н. М., Конькова С.Г., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 2018, т. 71, №1-2, с. 126.
- [7] Еменина Е.Е., Гидкин В.А., Ершов Б.А. // ЖОрХ, 1987, т.23, №12, с. 2565.