

УДК / UDC 542

**РЕАКЦИИ 1,6-ДИАЛКИЛ-1,3,4,6-ТЕТРАОКСОГЕКСАНОВ С АРИЛАМИНАМИ И (ЦИКЛО)АЛКИЛКЕТОНАМИ**  
**1,6-DIALKYL-1,3,4,6-TETRAOXOHEXANES REACTIONS WITH ARYLAMINES AND CYCLOALKYL KETONES**

**Муковоз П.П.<sup>1\*</sup>, Слепухин П.А.<sup>2,3</sup>, Айсувакова О.П.<sup>1</sup>, Глинушкин А.П.<sup>1</sup>,**  
 научные сотрудники

Mukovoz P.P., Slepukhin P.A., Ajsuvakova O.P., Glinushkin A.P., Researchers

**<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская область, Россия**

All-Russian Research Institute of Phytopathology, Moscow Region, Russia

**<sup>2</sup>Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского, Екатеринбург, Россия**

Institute of Organic Synthesis named after I.Y. Postovsky, Ekaterinburg, Russia

**<sup>3</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия**

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

\*E-mail: [mpp27@mail.ru](mailto:mpp27@mail.ru)

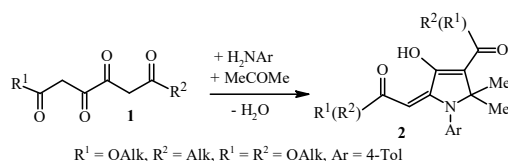
### АННОТАЦИЯ

Нами изучена трехкомпонентная реакция 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанов со смесью ароматических аминов и (цикло)алкилкетонов. Установлено, что по данной реакции возможно получение новых оксопроизводных пиррола, недоступных ранее.

### КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

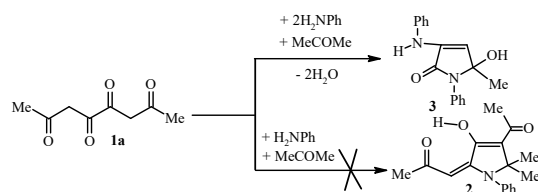
1,3,4,6-тетракарбонильные соединения, ариламины, (цикло)алкилкетоны, пиррол, новый метод синтеза

Известно, что реакции 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений (ТКС), имеющих алкоксильные заместители (1:  $R^1 = \text{OAlk}$ ,  $R^2 = \text{Alk}$ ,  $R^1 = R^2 = \text{OAlk}$ ) [1 – 4], со смесью ароматических аминов и ацетона приводит к образованию карбонильных производных 3-гидрокси-5-метил-1-фенил-3-(фениламино)-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-он (2 на схеме ниже) [5 – 8]:

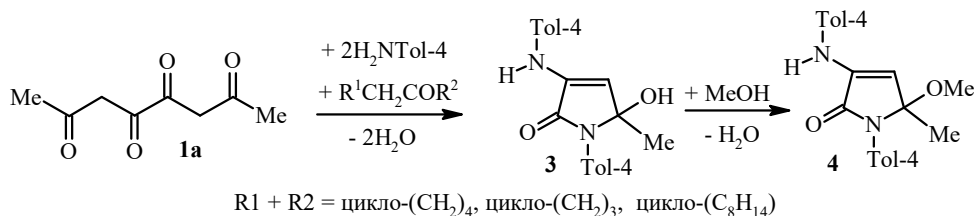


Реакции таких ТКС как 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексаны (1,  $R^1 = R^2 = \text{Alk}$ ) непосредственно со смесью аминов и кетонов до наших исследований не изучались.

В результате взаимодействия 1,6-диметил-1,3,4,6-тетраоксогексана (1а) [9] со смесью анилина и ацетона вместо ожидаемого пирролина (2) из реакционной массы был выделен 5-гидрокси-5-метил-1-фенил-3-(фениламино)-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-он (3):



При взаимодействии 1,6-диметил-1,3,4,6-тетраоксогексана (1а) со смесью *p*-толуидина и алициклических метилкетонов (циклопентанона, циклогексанона или камфоры) в среде метанола из реакционной массы во всех случаях был выделен 5-метокси-5-метил-1-(4-метилфенил)-3-[(4-метилфенил)амино]-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-он (4, схема 3), представляющий собой эфир 5-гидрокси-2-пирролинона (3):



Строение соединений (3, 4) установлено на основании совокупности данных ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа, полный набор рентгеноструктурных данных соединения (3) депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1441882).

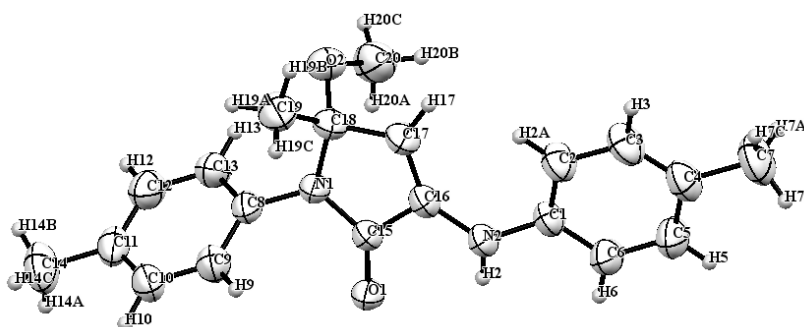
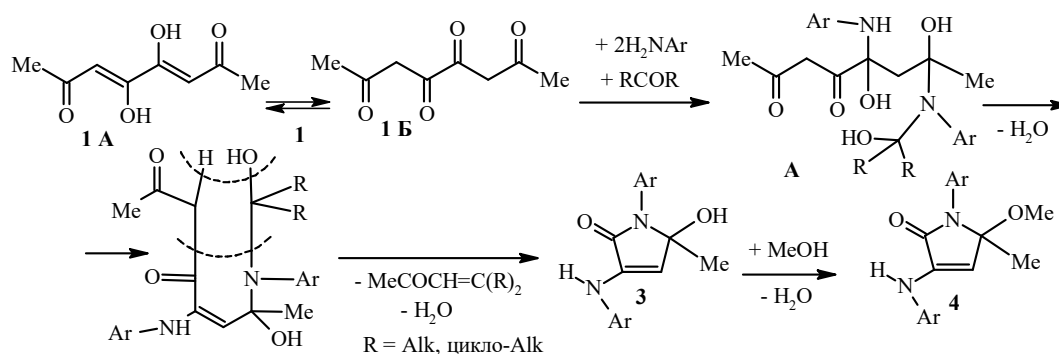


Рисунок 1 – Молекулярное строение соединения (4) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50 % вероятностью

Взаимодействие соединений (1) со смесью ариламинов и циклоалкилкетонов, приводящее к соединениям (3, 4), вероятно, начинается с нуклеофильной атаки аминогруппы полуаминаля (образующегося при взаимодействии амина и кетона – предшественника основания Шиффа) по карбонильной группе C<sup>1</sup>=O оксоформы 1Б и нуклеофильной атаки амина по карбонильной группе C<sup>3</sup>=O оксоформы 1Б с образованием интермедиата А (схема 4). Дальнейшая гетероциклизация структуры А, сопровождаемая элиминированием ацильного фрагмента и дегидратацией заканчивается образованием соединений (3). При использовании метанола в качестве реакционной среды происходит метилирование ацетального гидроксила 5-гидрокси-2-пирролинона (3) с образованием соединения (4):



Таким образом, изученная нами трехкомпонентная реакция 1,6-диалкил-1,3,4,6-тетраоксогексанов со смесью ароматических аминов и (цикло)алкилкетонов позволяет получать новые оксипроизводные пиррола, недоступные другими способами.

### БИБЛИОГРАФИЯ

1. Муковоз П.П., Тарасова В.А., Козьминых В.О. Синтез и особенности строения метиловых эфиров 3,4,6-триоксоалкановых кислот // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – № 11. – С. 1698–1700.
2. Тарасова В.А., Муковоз П.П., Козьминых В.О. Синтез метиловых эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2014. – Т. 6. – № 3. – С. 11–16.
3. Муковоз П.П., Дворская О.Н., Козьминых В.О. Синтез и особенности строения эфиров 3,4-дигидрокси-1,6-гександиовой кислоты // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 96–100.
4. Муковоз П.П. Синтез, строение и свойства эфиров 3,4-диоксо-1,6-гександиовой кислоты. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2010. 23 с.
5. Козьминых В.О., Муковоз П.П. Трехкомпонентные реакции 1,3,4,6-тетракарбонильных соединений с ариламинами и кетонами или ароматическими альдегидами // Естественные и математические науки в современном мире. – 2015. – № 36–37. – С. 178–187.
6. Козьминых В.О., Муковоз П.П. Новые представления о взаимодействии 1,3,4,6-тетракарбонильных систем с азометинами, краткий обзор реакций с аминами и азинами // Приволжский научный вестник. – 2015. – № 5–1 (45). – С. 33–43.
7. Муковоз П.П., Козьминых В.О., Андреева В.А., Ельцов О.С., Слепухин П.А., Козьминых Е.Н. Способ получения и строение эфиров (5E)-4-гидрокси-5-(2-алкокси-2-оксоэтилиден)-2,2-диметил-1-(4-метилфенил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-3-карбоновых кислот // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51. – № 6. – С. 877–879.
8. Муковоз П. П., Слепухин П.А., Козьминых В.О., Андреева В.А., Ельцов О.С., Ганебных И.Н., Козьминых Е.Н. Особенности реакции эфиров 3,4-дигидрокси-6-оксо-2,4-алкадиеновых кислот с ацетоном и п-толуидином // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 12. – С. 1983–1988.
9. Тарасова В.А., Кузьмин А.В., Муковоз П.П., Козьминых В.О. Синтез и особенности строения 4,5-дигидрокси-3,5-октадиен-2,7-диона // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 4. – С. 15–19.