

АЗОМЕТИНЫ В СИНТЕЗЕ 3,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОНОВ. СИНТЕЗ 3-АРИЛ-4,4-бис-(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНОНОВ

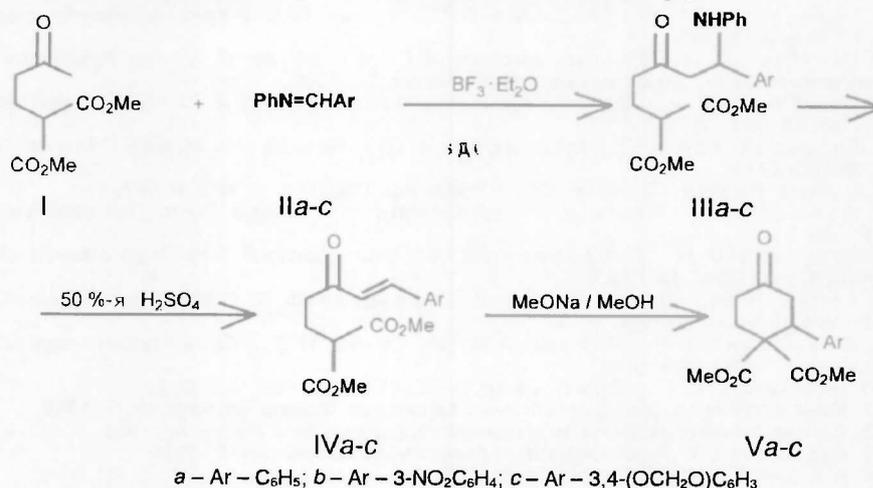
A convenient approach to 3-aryl-4,4-bis-(carbmethoxy)cyclohexanones *Va-c* has been developed. This method involved condensation of dimethyl 2-(3-oxobutyl)malonate I with azomethynes IIa-c following by deamination to corresponding dimethyl 2-(3-oxo-5-aryl-4-pentenyl)malonates IVa-c. Intramolecular cyclization of these compounds gives desired compounds *Va-c*.

Ранее [1] нами на примере получения 3-арил-4-нитроциклогексанонов предложена удобная схема синтеза производных циклогексанона, содержащих заместители в положении 3 и 4. Такие соединения являются полезными для синтеза алкалоида эпибатидина и его аналогов [2, 3]. Отличительными особенностями этой схемы являются региоселективная конденсация 5-нитропентан-2-она с азометинами с последующим дезаминированием образовавшихся β-аминокетонов до арилиденкетонеров и их дальнейшая внутримолекулярная циклизация по Михаэлю.

Данная статья посвящена применению разработанной нами схемы [1] для получения новых производных 3-арилциклогексан-1-онов, содержащих две сложнэфирные группировки в положении 4.

В качестве исходных соединений были использованы диметилмалоновый эфир и метилвинилкетон, конденсацией которых по Михаэлю на основании метода [4] с выходом около 50 % получен метилкетон I. Присоединением данного соединения к азометинам IIa-c синтезированы соответствующие аминокетоны IIIa-c, которые без выделения дезаминированием превращены в α-, β-непредельные кетоны IVa-c. Дальнейшей циклизацией арилиденкетонеров IVa-c под действием метилата натрия в метаноле получены целевые диметилвые эфиры 2-арил-4-оксоциклогександикарбоновых кислот Va-c. Строение соединений IVa-c и Va-c подтверждено данными ИК и ПМР спектров.

Следует отметить, что соединения аналогичного строения использованы в синтезах эпибатидина [5] и циклических аминокислот [6].



Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на блоке Кофлера. ИК спектры получены на приборе UR-20 в таблетках бромида калия. Спектры ПМР растворов в дейтерохлороформе записаны на ЯМР спектрометре Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц. Химические сдвиги приведены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Данные ИК и ПМР спектров, температуры плавления и выходы соединений IVa-c и Va-c приведены в таблице.

Характеристики соединений IVa-c и Va-c

Соединение	Арил	Спектр ПМР, δ м. д.	ИК спектр, ν, см ⁻¹	T _{пл} °С (растворитель)	Выход, %
IVa	C ₆ H ₅	2,29 (2H, кв, J 7,5 Гц, 2-CH ₂), 2,80 (2H т, J 7,5 Гц, 3-CH ₂), 3,54 (1H, т, J 7,5 Гц, 1-CH), 3,76 (6H, с, OCH ₃), 6,73 (1H, д, J 16,5 Гц, 5-CH), 7,40 (3H, м, аром. протон), 7,54 (2H м, аром. протон), 7,55 (1H, д, J 16,5 Гц, 6-CH)	1760, 1745 (COOCH ₃), 1700 (C=O), 1625 (C=C)	76–77 (метилхлорид)	57
IVb	3-NO ₂ C ₆ H ₄	2,31 (2H, кв, J 7 Гц, 2-CH ₂), 2,84 (2H, т, J 7 Гц, 3-CH ₂), 3,56 (1H, т, J 7 Гц, 1-CH), 3,78 (6H, с, OCH ₃), 6,95 (1H, д, J 16 Гц, 5-CH), 7,62 (1H, д, J 16 Гц, 6-CH), 7,62 (1H, с, аром. протон), 7,86 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 8,25 (1H, дд, J ₁ 1,5 Гц, J ₂ 8 Гц, аром. протон), 8,42 (1H, уш. с, аром. протон)	1760, 1745 (COOCH ₃), 1700 (C=O), 1625 (C=C), 1540, 1355 (NO ₂)	93–95 (метилхлорид-гексан)	64
IVc	3,4-OCH ₂ O ₂ C ₆ H ₃	2,28 (2H, кв, J 7 Гц, 2-CH ₂), 2,76 (2H, т, J 7 Гц, 3-CH ₂), 3,53 (1H, т, J 7 Гц, 1-CH), 3,76 (6H, с, OCH ₃), 6,02 (2H, с, OCH ₂ O), 6,56 (1H, д, J 16 Гц, 5-CH), 6,82 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 7,03 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 7,03 (1H, с, аром. протон), 7,49 (1H, д, J 16 Гц, 6-CH)	1755, 1740 (COOCH ₃), 1690 (C=O), 1600 (C=C)	80–82 (эфир-гексан)	62
Va	C ₆ H ₅	2,20–2,45 (4H, м, 5-CH ₂ и 6-CH), 2,76 (1H, дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 16,5 Гц, 3-CH), 3,16 (1H, дд, J ₁ 7 Гц, J ₂ 16,5 Гц, 3-CH), 3,55 (3H, с, OCH ₃), 3,80 (3H, с, OCH ₃), 4,10 (1H, иск. дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 6,5 Гц, 2-CH), 7,08 (2H, м, аром. протон), 7,25 (3H, м, аром. протон)	1740, 1245 (COOCH ₃), 1720 (C=O)	83,5–84,5 (этилэтер-гексан)	86
Vb	3-NO ₂ C ₆ H ₄	2,32–2,66 (4H, м, 5-CH ₂ и 6-CH), 2,88 (1H, дд, J ₁ 6 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,08 (1H, дд, J ₁ 6 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,64 (3H, с, OCH ₃), 3,77 (3H, с, OCH ₃), 4,12 (1H, т, J 6 Гц, 2-CH), 7,50 (2H, д, J 5 Гц, аром. протон), 8,04 (1H, с, аром. протон), 8,12 (1H, м, аром. протон)	1760, 1745 (COOCH ₃), 1720 (плечо) (C=O), 1540, 1360 (NO ₂)	117–118 (толуол-гексан)	93
Vc	3,4-OCH ₂ O ₂ C ₆ H ₃	2,20–2,60 (4H, м, 5-CH ₂ и 6-CH), 2,71 (1H, дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,11 (1H, дд, J 7 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,61 (3H, с, OCH ₃), 3,80 (3H, с, OCH ₃), 4,00 (1H, иск. дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 6 Гц, 2-CH), 5,91 (2H, с, O-CH ₂ -O), 6,50 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 6,59 (1H, с, аром. протон), 6,69 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон)	1745, 1730 (плечо), 1245 (COOCH ₃), 1720 (плечо) (C=O), 1260 (C=C)	93–95 (толуол-гексан)	83



Данные элементного анализа соответствуют приписанным структурам соединений.

Диметиловые эфиры 2-(3-оксо-5-арилпент-4-енил)малоновой кислоты (IVa-c). К раствору 9,0 ммоль соответствующего арилиденанилина II в 5 мл диметилсульфоксида прибавили сначала 2 мл (9,9 ммоль) кетона I, затем 0,2 мл смеси эфирата трифторида бора с метанолом (1:2). Реакционную смесь выдержали при 20–25 °С в течение 20–24 ч, затем разбавили водой. Продукт реакции экстрагировали 20 мл толуола. Органический слой отделили, водный экстрагировали еще 15 мл толуола. Объединенный органический слой промыли водой, нагрели до 50 °С и добавили при перемешивании 5 мл 50 %-й серной кислоты. Реакционную смесь выдержали в течение 1 ч при 50 °С, затем довели до кипения и через 5 мин нагрев прекратили. После охлаждения органический слой отделили, промыли последовательно водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя при пониженном давлении остаток кристаллизовали из растворителя, указанного в таблице.

Диметиловые эфиры 2-арил-4-оксоциклогексан-1,1-дикарбоновой кислоты (Va-c). К раствору 2,4 ммоль соответствующего непредельного кетона IV в 3 мл метанола прибавили 0,5 мл метанольного раствора метилата натрия (получен из 20 мг натрия и 1 мл метанола). Смесь выдержали 30 мин при 20–25 °С, а затем нейтрализовали уксусной кислотой. Большую часть растворителя удалили при пониженном давлении. Остаток разбавили 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровали и кристаллизовали из растворителя, указанного в таблице.

1. Ковганко Н.Н., Станишевский Л.С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук 2001. № 2.

2. Albertini E., Barco A., Benetti S. et al. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 35. № 49. P. 9297.

3. Szantay C., Kardos-Balogh Z., Moldvai I. et al. // Tetrahedron. 1996. Vol. 52. № 33. P. 11053.

4. Tsuruta T. // Bull. Ins. Chem. Research. Kyoto, 1953. Vol. 31. P. 190. [C. A. 1955. Vol. 49. № 9. 6183b].

5. Avenoza A., Busto J.H., Cateviela C., Peregrina J.M. // Synthesis. 1998. № 9. P. 1335.

6. Avenoza A., Cateviela C., Busto J.H., Peregrina J.M. // Tetrahedron. 1994. Vol. 50. № 45. P. 12989.

Поступила в редакцию 01.03.2001.

Ковганко Николай Николаевич – студент 5-го курса химического факультета БГУ.
Станишевский Леонид Станиславович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и химии ВМС БГУ.

УДК 541.135.5:547.979.733

В.В. ЕГОРОВ, Е.М. РАХМАНЬКО, А.А. ПАТЬКО

КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С КАТИОНАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ИОНОФОРЫ АНИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Tetraphenylporphyrin (TPP) complexes of Ni²⁺, Al³⁺, VO³⁺ and Sn⁴⁺ were investigated as ionophores of ion selective electrodes and anion selective electrodes with non-traditional selectivity, which deviates significantly from the classical Hofmeister series, were obtained. It was established that NiTPP, AlTPP and VOTPP function via neutral carriers mechanism, requiring the incorporation of cationic additive into the membrane to provide complete anion function. SnTPP functions via charged carriers mechanism and the maximum selectivity of membranes based on it is achieved by incorporating the lipophilic anionic additive to the membrane phase.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) с пластифицированными полимерными (жидкими) мембранами представляют собой одну из важнейших групп химических сенсоров. Они находят широчайшее применение в медицине, экологии, агрохимии и других областях. Достаточно сказать, что только в США ежегодно выполняется более 200 миллионов клинических определений калия с помощью ИСЭ [1], общее же количество анализов, выполняе-

