

Методы синтеза сопряженных ω -аминокетонов

Ю.В.Смирнова, Ж.А.Красная

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328

Обобщены данные по синтезу β -енаминокетонов, δ -аминодиенонов и сопряженных ω -аминополиенонов различного строения.

Библиография — 129 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1111
II. Методы синтеза β -аминовинилкетонов, δ -аминодиенонов и α,α' -бис(3-аминопропенилиден)алканонов	1111
III. Сопряженные ω -аминополиеноны	1122
IV. Сопряженные ω -аминокетоны, содержащие гетероциклический фрагмент	1124

I. Введение

Сопряженные ω -аминокетоны представляют собой обширный класс органических соединений, которые привлекают внимание широкого круга исследователей: химиков-органиков, биохимиков, физико-химиков и др. Благодаря своей высокой реакционной способности эти соединения находят применение в синтезе различных гетероциклических систем, обладающих биологической активностью, природных соединений, красителей и светочувствительных материалов.

Наличие в ω -аминокетонах электронодонорной и электроноакцепторной групп, разделенных сопряженными двойными связями, придает им ряд специфических особенностей, которые делают эти соединения превосходными моделями для изучения таких фундаментальных вопросов, как природа химической связи, перенос электронов по цепи сопряжения, цветность, чувствительность к различным энергетическим воздействиям, таутомерия, *цис*-*транс*-изомерия и др.

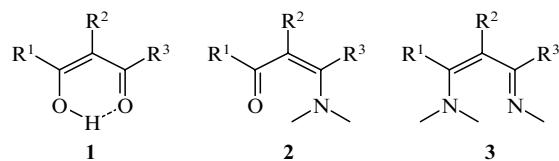
Методы синтеза β -аминовинилкетонов (АВК) обобщены в обзорах^{1,2} и монографии Фрейманиса.³ В последнее время для синтеза АВК предложены новые варианты традиционных процессов, позволяющие повысить выход целевых продуктов и упростить методики их получения. Интенсивно разрабатываются методы регио- и стереоспецифического синтеза енаминокетонов, содержащих дополнительные функциональные группы. В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза АВК, наиболее доступные и основанные на необычных химических превращениях. Особое внимание уделено сопряженным ω -аминополиенонам, методы получения которых разработаны лишь в последние годы. Среди этих соединений α,α' -бис(ω -аминополиенил)алканоны, содержа-

щие две полиметиновые цепочки, соединенные карбонильной группой, проявляют необычные спектрально-люминесцентные свойства.

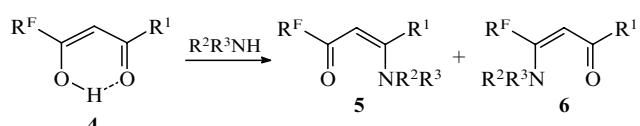
II. Методы синтеза β -аминовинилкетонов, δ -аминодиенонов и α,α' -бис(3-аминопропенилиден)алканонов

1. Взаимодействие β -дикетонов с аминами

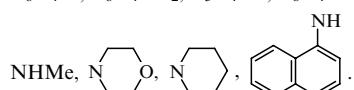
Традиционным методом синтеза β -аминовинилкетонов является конденсация легкодоступных β -дикетонов с аммиаком и аминами.^{1–8} Исходный дикетон может реагировать как в дикето-, так и в кетоенольной форме. Обычно конденсация протекает при кипячении смесей β -дикетонов и аминов в растворителях, позволяющих удалять выделяющуюся воду (бензол, толуол).^{4–7} При введении в реакцию несимметричных β -дикетонов **1** ($R^1 \neq R^3$) из-за неравнозначности электрофильных центров C(1) и C(3) возможно образование одного или обоих региоизомерных АВК **2**, β -аминовиниламина **3** или смеси этих продуктов.^{1,3,6–8}



Различие в реакционной способности электрофильных центров C(1) и C(3) очень ярко проявляется у несимметричных полифторированных β -дикетонов **4**, так как индуктивное



$R^F = CF_3, H(CF_2)_2, H(CF_2)_4$; $R^1 = Me, Bu^n, Bu^t, Ph, C_6H_4Cl, C_6H_4Br, C_6H_4NO_2, C_5H_4Me, C_6H_4OMe$; $R^2R^3N = NH_2, NHPh,$



Ю.В.Смирнова. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза ИОХ РАН.

Телефон: (095)135–8961, e-mail: yusmir@casr.ioc.ac.ru

Ж.А.Красная. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. E-mail: kra@casr.ioc.ac.ru

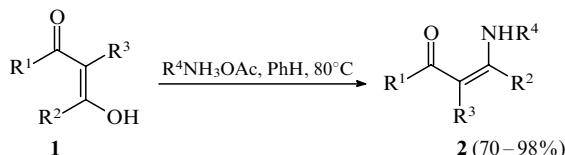
Область научных интересов авторов: синтетическая органическая химия; синтез, реакционная способность и физико-химические свойства полиенов.

Дата поступления 26 сентября 2000 г.

влияние заместителей R^F и R^1 различно.^{6–8} Полифторированные β -дикетоны **4** реагируют с аммиаком и аминами только по одному из электрофильных центров с образованием фторсодержащих АВК **5**.^{6–8}

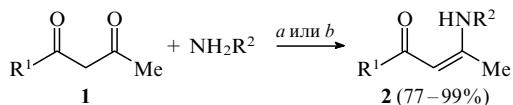
Следует отметить, что конденсация фторированных арилзамещенных дикетонов **4** с NH_3 , NH_2Me и NH_2Ph приводит к смеси региоизомерных АВК **5** и **6**, причем доля изомера **6**, в котором аминогруппа и фторированный остаток находятся в геминальном положении, зависит от длины фторалкильного заместителя и природы заместителей в амине.^{7,8} Реакцию проводят с азеотропной отгонкой выделяющейся воды. В случае низкокипящих аминов способ довольно сложен в исполнении, так как для полноты протекания реакции необходимо неоднократное барботирование амина.^{4,6,7,9} Кроме того, реакция сопровождается расщеплением β -дикетонов по связи $C(1)–C(2)$ и вторичными конденсациями.^{1,8} В связи с этим особенный интерес представляют варианты процесса,^{10–14} позволяющие избежать образования побочных продуктов, повысить селективность и уменьшить препартивную сложность.

Так, предложен¹⁰ способ получения АВК **2** взаимодействием 1,3-дикетонов с ацетатом аммония или ацетатами низкокипящих аминов при кипячении реагентов в бензоле в присутствии $AcOH$; образующуюся воду удаляют азеотропной отгонкой.



$\text{R}^1 = \text{Me, Ph}$; $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{H, CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\text{R}^2–\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_3, \text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2$; $\text{R}^4 = \text{H, Et}$.

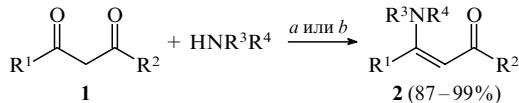
Хорошие результаты получены при проведении конденсации метилдикетонов с первичными аминами на неорганическом носителе.^{11,12} В гетерогенных условиях реакции протекают с большей селективностью и в более мягких условиях, чем аналогичные гомогенные реакции.



$\text{R}^1 = \text{Me, Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H, Me, Et, Bu}^t, \text{Pr}^i, \text{Ph, Bn, CH}_2\text{CN}$;
 $a) \text{Al}_2\text{O}_3$; $b) \text{монтмориллонит K10}$.

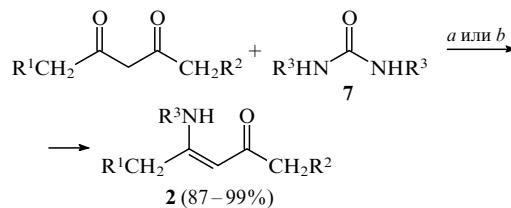
В качестве твердого носителя могут быть использованы нейтральный оксид алюминия или монтмориллонит K10. Реагенты должны быть полностью адсорбированы на носителе. Метод исключительно прост в препартивном отношении: для выделения енаминонокетонов **2** реакционную смесь разбавляют CH_2Cl_2 , твердый носитель отфильтровывают, растворитель удаляют в вакууме, а остаток перегоняют. Первичные амины в реакциях с ацетилацетоном (**1**, $\text{R}^1 = \text{Me}$) могут быть использованы в виде водных растворов, что особенно важно в случае низкокипящих аминов.¹²

При проведении гетерогенного процесса в микроволновой (MW) печи^{13,14} продолжительность реакции уменьшается с 24 ч до 1–20 мин. В реакцию могут быть введены как первичные, так и вторичные амины.¹³



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{R}^3–\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5$; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Ph, OMe}$;
 $\text{R}^3–\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_4$; $a) \text{SiO}_2, \text{MW, 1–20 мин}$; $b) \text{монтмориллонит K10, MW, 1–20 мин}$.

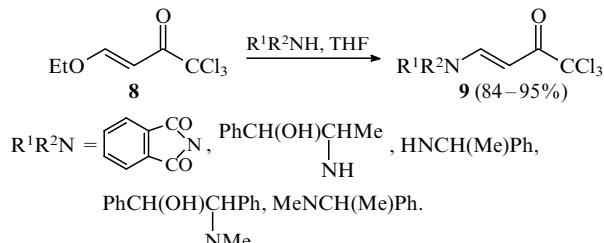
Показано,¹³ что с первичными аминами получаются ациклические АВК **2** с *Z*-конфигурацией α,β -двойной связи. При использовании вместо аминов симметричных дизамещенных мочевин **7**¹⁴ также образуются АВК **2** с *Z*-конфигурацией двойной связи, стабилизированные внутримолекулярной водородной связью.



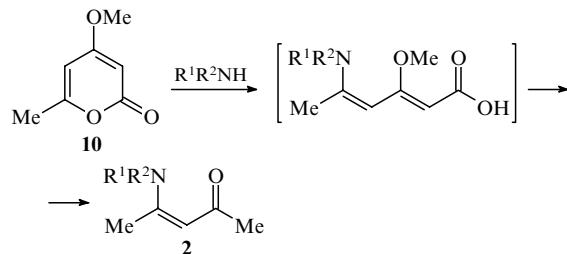
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me, Ph}$; $\text{R}^3 = \text{H, Me, Et, Ph}$; $a) \text{SiO}_2, \text{MW, 1–20 мин}$;
 $b) \text{монтмориллонит K10, MW, 1–20 мин}$.

2. Взаимодействие непредельных алкооксикетонов с аминами

В легкодоступных β -алкооксивинилкетонах **8**^{15–18} алкооксигруппа обменивается на аминогруппу при взаимодействии с аммиаком, первичными и вторичными аминами.^{3,18–22} Эту реакцию широко используют для получения галогенсодержащих АВК **9**.^{18–22} Как правило, взаимодействие аминов с β -алкооксивинилкетонами происходит при комнатной температуре или небольшом нагревании и приводит к образованию АВК **9** с высокими выходами даже в случае стерически затрудненных аминов.^{15,19–22}



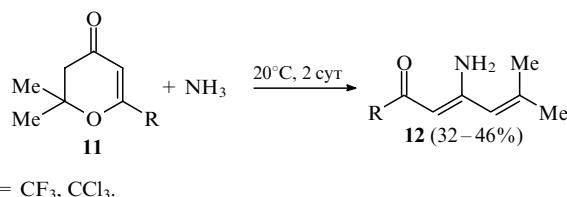
К этому типу реакций относится взаимодействие с аминами алкооксизамещенных 2*H*- и 4*H*-пиранов.^{3,23–25} Так, при длительном кипении без растворителя 6-метил-4-метокси-2-пирана **10** с аминами образуются АВК **2**.²⁴ Подробности эксперимента не сообщаются.



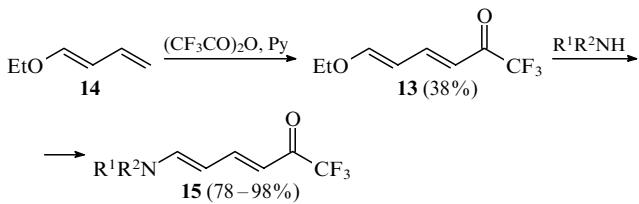
$\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{C}_7\text{H}_{15}$; $\text{R}^1–\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$.

Авторы работы²⁴ предполагают, что АВК **2** получаются в результате атаки амина по положению 6 пиронового цикла с последующим декарбоксилированием и гидролизом производного диацетоуксусной кислоты.

Обработка дигидропиранов **11** водным или метанольным раствором аммиака приводит к аминодиенонам **12**.²⁵

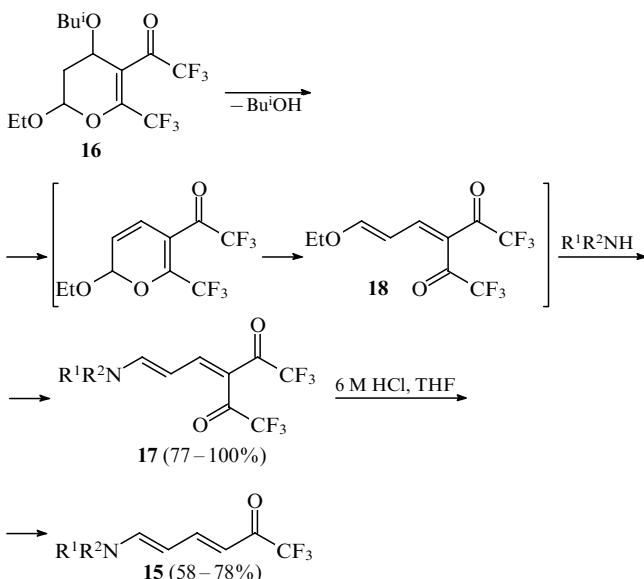


Аналогично β -алкоксивинилкетонам с аминами реагирует и δ -алкоксигексадиенон **13**, полученный ацилированием 1-этоксибута-1,3-диена (**14**) ангидридом трифтормуксусной кислоты.²⁶ Алкоксигруппа в диеноне **13** легко обменивается на аминогруппу с образованием δ -аминодиенонов **15**.



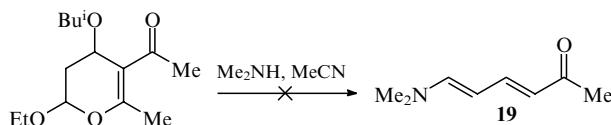
$R^1 = R^2 = H$, Et; $R^1 = Me$, $R^2 = Ph$.

δ -Аминодиеноны **15** были получены²⁷ также из 3,4-дигидро-2*H*-пирана **16**. Соединение **16** реагирует с различными алифатическими и ароматическими аминами с образованием замещенных дикетонов **17**. По мнению авторов,²⁷ вероятный механизм включает в качестве интермедиата этоксизамещенный диендион **18**. Кислотный гидролиз дикетонов **17**, содержащих при атоме азота алифатические заместители, приводит к δ -аминодиенонам **15**. Дикетоны **17** с ароматическими заместителями при атоме азота не подвергаются дезацетилированию в условиях кислотного гидролиза.



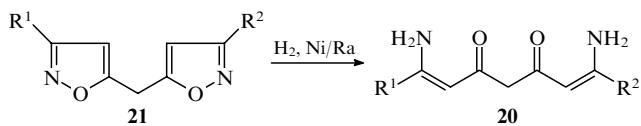
$R^1 = R^2 = Me, Et, Bn$; $R^1 = Me, R^2 = Ph$; $R^1 - R^2 = (CH_2)_4, (CH_2)_5$.

Нефтотирированные производные 3,4-дигидро-2*H*-пирана не взаимодействуют с аминами. Попытка получения этим методом 6-диметиламиногекса-3,5-диен-2-она (**19**) оказалась неудачной.²⁷



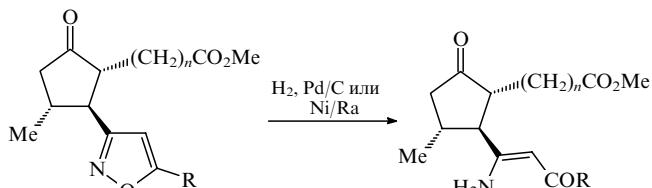
3. Восстановительное расщепление изоксазолов

Восстановительное расщепление изоксазольного цикла — один из хорошо изученных и широко применяемых в настоящее время способов получения енаминонокетонов.²⁸⁻³¹ Диаминодивинилдикетоны **20** были получены восстановлением производных дизоксазолилметана **21** в присутствии никеля Ренея (Ni/Ra).



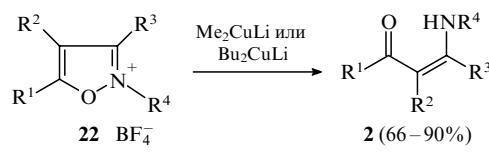
$R^1 = R^2 = Me, Ph$; $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$.

Катализическое гидрирование изоксазолов селективно приводит к енаминонокетонам и не затрагивает других функциональных групп исходного соединения.³¹



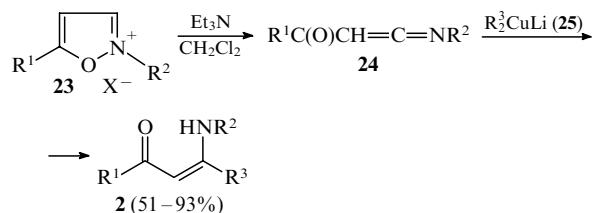
$n = 3, 5$; $R = C_5H_{11}, CH_2OC_6H_4F-2$.

Енаминонокетоны **2** получены с хорошими выходами при восстановительном расщеплении 3,4,5-замещенных солей изоксазолия **22** диалкилкупратами лития, которые генерируют *in situ* из метил- или бутиллития и иодида меди.³² Реакция проходит быстро в очень мягких условиях ($-20^{\circ}C$, 15 мин) и позволяет получить енаминонокетоны **2** с различными, в том числе функциональными, заместителями в α -положении.³²



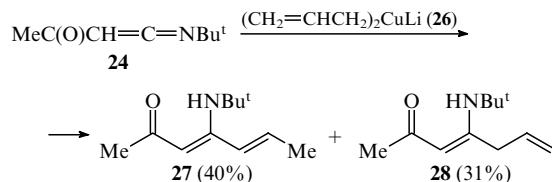
$R^1 = R^3 = R^4 = Me, Ph$; $R^2 = H, Br, Cl, COPh, COMe, CO_2Et, CN, NO_2$.

Более доступные 5-замещенные соли изоксазолия **23** с купратами лития не взаимодействуют. В этом случае требуется предварительная обработка триэтиламином, приводящая к оксокетениминам **24**. Взаимодействие последних с медьюорганическими соединениями **25** приводит к АВК **2**, при этом одновременно вводится заместитель в β -положение образующегося АВК.³³



$X = ClO_4, BF_4$; $R^1 = Me, Ph$; $R^2 = Bu^i, Et$; $R^3 = Me, Bu^n, Bu^i, Ph$.

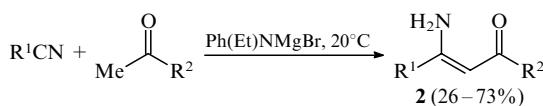
При взаимодействии оксокетенимина **24** ($R^1 = Me$, $R^2 = Bu^i$) с литийдиаллилкупратом (**26**) происходит изомеризация аллильной группы в пропенильную, в результате чего образуется смесь енаминонокетонов **27** и **28** с сопряженными и изолированными двойными связями.



4. Конденсация нитрилов кислот с метилкетонами

До недавнего времени сведения о получении АВК путем конденсации нитрилов с кетонами были весьма ограничены.^{3,34} В последние годы разработан метод синтеза енаминонокетонов с первичной аминогруппой из нитрилов и метилкетонов с использованием в качестве конденсирующего агента (фенилэтил)аминомагнийбромида. Этот метод позволяет получать енаминонокетоны разнообразного строения, которые другими методами труднодоступны.^{35,36}

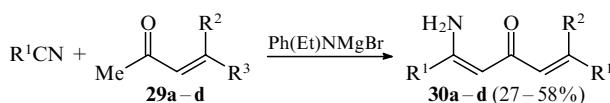
На выход енаминонокетонов влияет природа заместителей в исходных соединениях. Наилучшие результаты получены при взаимодействии трихлорацетонитрила с метиларил(гетарил)кетонами и метил-*трем-алкилкетонов* с нитрилами кислот, содержащими электроноакцепторный ароматический заместитель.³⁶



R ¹	R ²	Выход, %	R ¹	R ²	Выход, %
Ph	Bu ^t	48	PhOCH ₂	Bu ^t	48
4-MeOC ₆ H ₄	Bu ^t	26	CCl ₃	Bu ^t	58
4-BrC ₆ H ₄	Bu ^t	80		Pr ⁱ	34
	Bu ^t	60		Ph	73
Bn	Bu ^t	54			71

Наличие в молекуле метилкетона двойной связи³⁷ или функциональной группы³⁸⁻⁴⁶ не препятствует протеканию реакции с нитрилами, цианогруппа которых активирована полигалогеналкильным заместителем, что позволяет получать енаминонокетоны с несколькими функциональными группами.

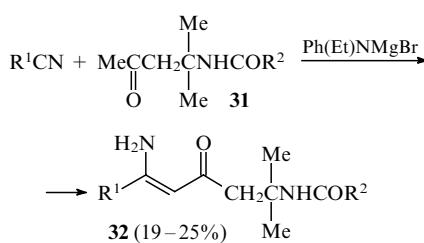
Так, взаимодействие трихлор- и трифторацетонитрилов с α, β -непредельными кетонами **29a-d** приводит к β -аминодивинилкетонам **30a-d**.³⁷



R¹ = CCl₃, CF₃; R² = R³ = Me (**a**); R² = H; R³ = Ph (**b**),

4-MeOC₆H₄ (**c**), (**d**).

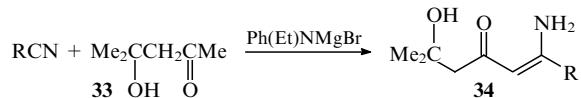
Конденсация (β -ациламиноалкил)метилкетонов **31** с нитрилами галогенускусных кислот приводит к АВК **32**.³⁸ Это — первый пример участия (β -ациламиноалкил)метилкетонов в реакциях альдольного типа в качестве метиленовой компоненты.



R¹ = CCl₃, CF₃; R² = Me, Ph.

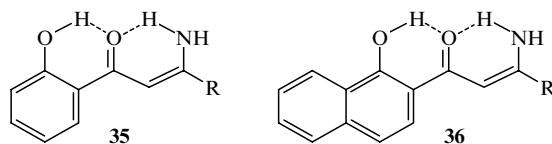
Взаимодействие трихлор- и трифторацетонитрила с ди-ацетоновым спиртом **33** проходит как нуклеофильное присоединение к нитрильной группе с образованием (β -амино-

винил)- β' -гидроксиалкилкетонов **34**, которые вполне устойчивы и существуют только в ациклической форме.³⁹



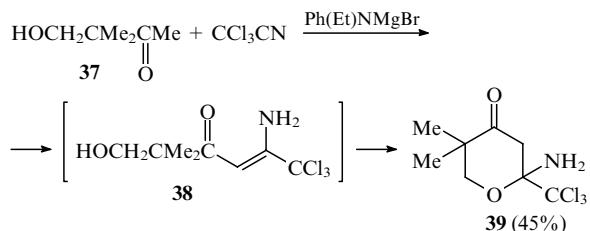
R = CCl₃, CF₃.

Конденсация нитрилов трихлор- или трифторацетусных кислот с 2-гидроксиацетофеноном³⁹ и 2-ацетил-1-нафтолом⁴⁰ приводит к соответствующим гидроксиенаминокетонам **35**, **36**, существующим в виде *Z*-изомеров с копланарной *s*-*цис*-конформацией, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями.

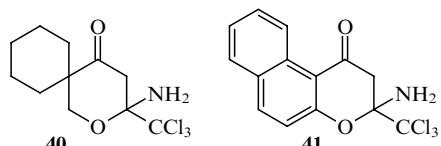


R = CCl₃, CF₃.

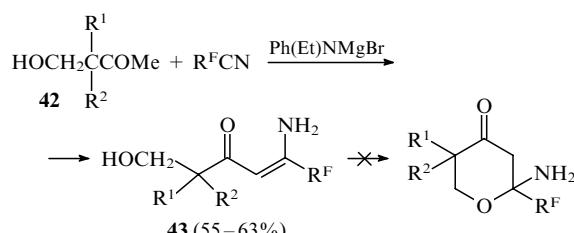
При переходе к стерически затрудненным (β -гидроксиалкил)метилкетонам строение продукта реакции зависит от природы галогена в галогенацетонитриле.^{41,42} Так, при взаимодействии трихлорацетонитрила с 4-гидрокси-3,3-диметилбутан-2-оном (**37**) реакция не останавливается на стадии открытой формы гидроксиенаминокетона **38**: в результате самопроизвольной циклизации образуется тетрагидропиран **39**.⁴¹



Аналогично протекает конденсация трихлорацетонитрила с 1-ацетил-1-гидроксиметилциклогексаном⁴¹ и 1-ацетил-2-нафтолом,⁴⁰ приводя к циклическим продуктам **40**, **41**. В обоих случаях ациклическая форма не была обнаружена.

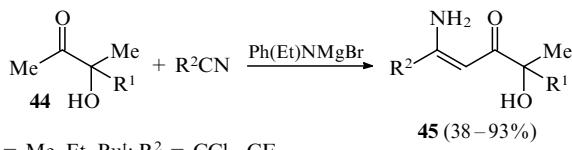


При взаимодействии в тех же условиях нитрилов полифторкарбоновых кислот со стерически затрудненными β -гидроксикетонами **42** в качестве конечных продуктов образуются гидроксиенаминокетоны **43**, которые устойчивы при хранении и не претерпевают самопроизвольной циклизации в тетрагидропираны.⁴²



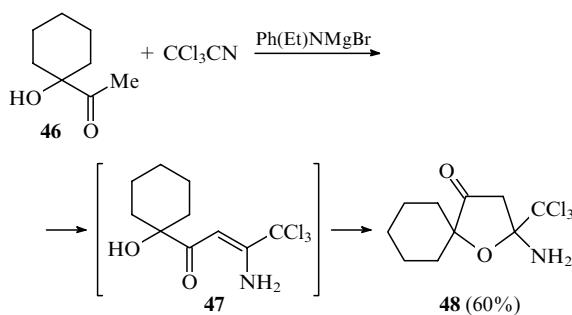
R¹ = R² = Me, R¹-R² = (CH₂)₅; R^F = CF₃, (CF₂)₂H.

Взаимодействие трихлор- и трифторацетонитрила с ациклическими гидроксикетонами **44** в присутствии (фенил)-этиламиномагнийбромида приводит к соответствующим гидроксиенаминокетонам **45**.^{43,44}

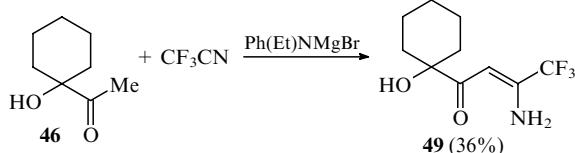


R¹ = Me, Et, Bu^t; R² = CCl₃, CF₃.

Строение продукта взаимодействия нитрилов со стерически затрудненными (α -гидроксиалкил)метилкетонами, как и в случае стерически затрудненных (β -гидроксиалкил)метилкетонов, зависит от природы галогена, активирующего цианогруппу.^{45,46} Так, конденсация 1-ацетилциклогексан-1-ола (**46**) с трихлорацетонитрилом дает не ожидаемый α -гидроксиенаминокетон **47**, а его циклический изомер **48**.⁴⁵



Конденсация α -гидроксикетона **46** с трифторацетонитрилом приводит к α -гидроксиенаминокетону **49** с геминальным расположением аминогруппы и трифторометильного заместителя.⁴⁶

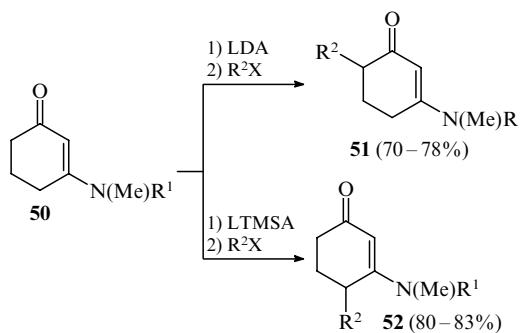


5. Модификация β -аминовинилкетонов с использованием их литиевых солей

Енаминокетоны, содержащие кроме аминоеноновой системы дополнительные функциональные группы, в большинстве случаев не могут быть получены традиционными методами.^{2,3,19,21,31-33} В связи с этим большое значение приобретают методы, позволяющие направленно вводить функциональные группы в более легкодоступные АВК простого строения. Одним из успешно реализованных синтетических подходов к решению проблемы региоконтролируемого введения функциональных групп в АВК является использование N,α' - и N,γ -дилитиевые солей АВК в реакциях с электрофилами.

Изучение реакционной способности N,α' - и N,γ -дилитиевых производных по отношению к различным электрофилам показало, что они являются удобными исходными веществами для получения гетероциклических соединений, а также для введения функциональных групп в α' - и γ -положения АВК.⁴⁷⁻⁵⁸

Первый пример такого подхода — алкилирование циклических АВК **50**.⁴⁷ Авторы показали, что в зависимости от условий получения литиевых солей (соотношения реагентов, природы используемого основания и температуры) алкилирование преимущественно происходит либо в положение 6, либо в положение 4 с образованием производных АВК **51** или **52**.

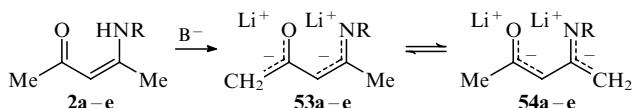


R¹ = Me, C₆H₁₁; R² = Bn, Me; X = I, Br; LDA — *N,N*-дизопропиламид лития; LTMSA — литийбис(триметилсил)амид.

При обработке енаминокетона **50** *N,N*-дизопропиламидом лития (LDA) в эфире или ТГФ при -78°C в результате депротонирования α' -положения образуется кинетически более выгодный дианион (называемый α' -дианионом), алкилированием которого получен циклический АВК **51**. Депротонирование γ -положения, в результате которого образуется термодинамически более выгодный дианион (называемый γ -дианионом), происходит при обработке соединения **50** бис(триметилсил)амидом лития (LTMSA). Последующее алкилирование приводит к практически исключительному образованию АВК **52**.⁴⁷ Однако использовать этот прием для алкилирования ациклических АВК не удалось: независимо от основания получалась смесь продуктов алкилирования.⁴⁷

Условия, позволяющие получать α' - или γ -дилитиевые производные из ациклических β -(*N*-моноалкиламино)винилкетонов, а также факторы, влияющие на региоселективность их образования, подробно изучены в работах^{48,49}.

При обработке 4-(*N*-алкиламино)пент-3-енона **2a-e** избытком сильного основания (2.5 экв, ТГФ) образуются как α' - (**53**), так и γ -дилитиевые производные **54**, между которыми устанавливается динамическое равновесие (см.⁴⁸).[†]



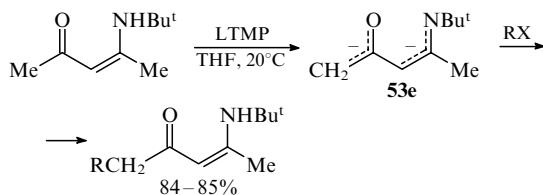
R = Me (**a**), Prⁱ (**b**), cyclo-C₆H₁₁ (**c**), PhCHMe (**d**), Bu^t (**e**).

В зависимости от силы основания и заместителя R в исходном АВК **2** равновесие может быть практически полностью смещено в сторону одного из дианионов.⁴⁸⁻⁵¹ Кинетически более предпочтительным является α' -дианион **53**, который преимущественно образуется при обработке АВК **2** 2,2,6,6,-тетраметиллипепидидом лития (LTMP). Термодинамические расчеты показывают, что в этих условиях конформация α' -дианиона **53** препятствует его изомеризации в термодинамически более стабильный γ -дианион **54**.⁴⁸ Нужно отметить, что региоспецифичность образования α' -дианиона **53** зависит от объема заместителя при атоме азота. Исклю-чительное образование α' -дианиона **53** наблюдается только в случае объемных заместителей, таких как Bu^t, Ph.^{49,51} В случае менее объемных заместителей (R = Me, Prⁱ) наряду с α' -дианионом **53** образуется γ -дианион **54**.⁵¹ Преимущественное образование термодинамически более выгодного γ -дианиона **54** происходит при действии более сильного основания, метиллития, в присутствии *N,N,N',N'*-тетра-метилэтилендиамина (TMEDA). В этих условиях первона-

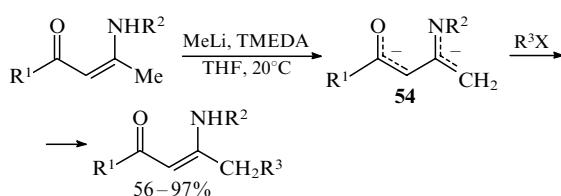
[†] Далее для удобства изложения дилитиевые производные **53** и **54** будем иногда называть дианионами и опускать катионы Li в структурных формулах.

чально образующийся α' -дианион имеет конформацию, позволяющую ему быстро изомеризоваться в более стабильный γ -дианион **54**.^{48, 51} На региоспецифичность образования γ -дианиона **54** объем заместителя при атоме азота не влияет.⁴⁸ Дианионы **53** и **54** могут быть получены также из енаминонокетонов со вторичной аминогруппой.^{48–50, 54, 58}

Реакции дианионов **53** и **54** с электрофилами протекают при низких температурах ($-100 \div -20^\circ\text{C}$) и, как правило, непродолжительны (от 5 мин до 2 ч). Алкилированием дианионов типа **53** и **54** получены с хорошими выходами соответствующие α' - и γ -алкилизамещенные АВК. Нужно отметить, что реакция идет как С-алкилирование и не затрагивает первичную аминогруппу.^{48, 52}



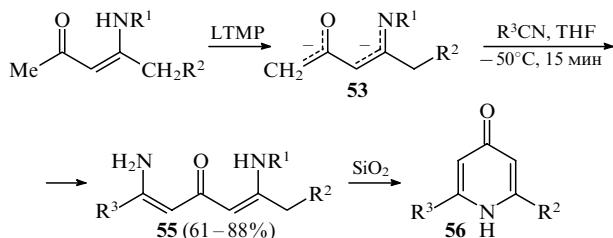
$\text{R} = \text{Me, Bn}; \text{X} = \text{Br, I}.$



$\text{R}^1 = \text{Me, Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4; \text{R}^2 = \text{Me, Pr}^i, \text{Bu}^t;$
 $\text{R}^3 = \text{Me, Et, Pr}^i, \text{Bn, n-C}_{10}\text{H}_{23}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH};$
 $\text{X} = \text{Cl, Br, I}.$

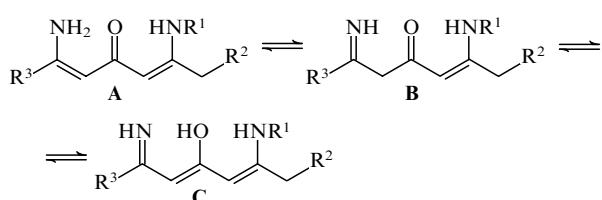
Помимо алкилгалогенидов в качестве алкилирующих агентов могут быть использованы аллил- и пропаргилбромиды.⁵²

α' -Дианионы типа **53** легко в мягких условиях взаимодействуют с нитрилами с образованием бис(аминоинил)кетонов **55**. Следует отметить, что в процессе хроматографирования на SiO_2 соединения **55** частично превращаются в пиридин-4-оны **56**. Реакция проходит количественно при выдерживании раствора енаминонокетонов над SiO_2 в течение двух суток.⁵⁰



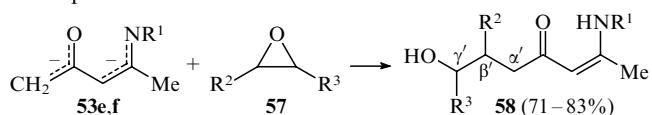
$\text{R}^1 = \text{Pr}^i, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Et, Bn, H}; \text{R}^3 = \text{Ph, Bu}^n, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4.$

По данным спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и PCA соединения **55** как в растворах, так и в кристаллическом состоянии, существуют в виде таутомеров **A** с двумя енамиинными фрагментами, а не в виде оксо- (**B**) или гидроксиминон (C).⁵⁰

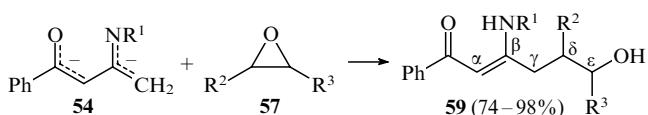


Гидроксипроизводные енаминонокетонов получены при взаимодействии α' - (**53**) или γ -дианионов (**54**) с оксиранами,⁴⁹ альдегидами, кетонами^{51, 53} и сложными эфирами.⁵⁴

Реакция дианионов типа **53**, **54** с оксиранами **57** сопровождается раскрытием эпоксидного кольца с образованием соответствующих γ' - или ε -гидроксипроизводных **58**, **59**. Взаимодействие протекает как бимолекулярное нуклеофильное замещение $\text{S}_{\text{N}}2$: несимметричные эпоксиды реагируют по наименее замещенному атому углерода. Авторы отмечают, что раскрытие эпоксидного кольца происходит стерео- и региоселективно с образованием лишь одного из возможных изомеров.⁴⁹

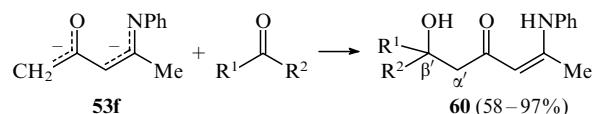


$\text{R}^1 = \text{Bu}^t$ (**53e**), Ph (**53f**); $\text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{H, Me, Et, Bu, Ph};$
 $\text{R}^2\text{—R}^3 = (\text{CH}_2)_4.$



$\text{R}^1 = \text{Me, Bu}; \text{R}^2 = \text{H, Ph, Me}_3\text{Si}; \text{R}^3 = \text{H, Me, Et, CH}_2\text{Cl};$
 $\text{R}^2\text{—R}^3 = (\text{CH}_2)_4.$

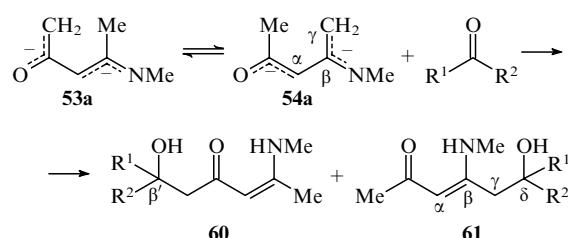
Конденсацией α' -дианиона **53f** с альдегидами и кетонами получены β' -гидрокси- β -аминоинилкетоны **60**.⁵¹ Так же как и β' -гидроксиалкиламиноинилкетоны **34**, они устойчивы в ациклической форме.



$\text{R}^1 = \text{H, Me, Ph}; \text{R}^2 = \text{Me, Pr, Bu}^t, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph, (CH}_2)_2\text{Ph}.$

Даже при введении в реакцию стерически затрудненных альдегидов и кетонов (тетраметилацетальдегида или бензофенона) и кетонов, способных к енолизации (например, ацетофенона), соединения **60** получаются с высокими выходами.

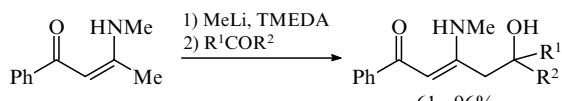
В отличие от α' -дианиона **53f** конденсация γ -дианиона **54a** с альдегидами и кетонами проходит нерегиоспецифично: образуются как δ - (**60**), так и β' -гидроксиенаминоинокетоны (**61**).⁵¹



$\text{R}^1 = \text{H, Me, Ph}; \text{R}^2 = \text{Me, Pr}^n, \text{Bu}^t, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph, (CH}_2)_2\text{Ph},$
 $\text{CH} = \text{CHPh}.$

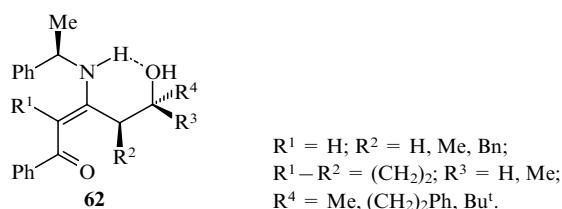
Авторы работ^{48, 51} полагают, что взаимодействие таких объемных электрофилов, как карбонильные соединения, по стерически экранированному γ -положению γ -дианиона **54a**, находящегося в *син*-конформации, затруднено. Однако в реакционной смеси в незначительном количестве присутствует более реакционноспособный α' -дианион **53a**; он реагирует с карбонильными соединениями значительно быстрее, давая β' -гидроксипроизводное, которое накапливается за счет быстрой изомеризации аниона **54a**. Это предположение

подтверждается тем, что в случае сильно стерически затрудненных кетонов (например, бензофенона) выход нежелательного β' -гидроксикетона типа **60a** возрастает.⁵¹ Полностью исключить его образование удалось при использовании в качестве исходного соединения енаминонектона, содержащего фенильный заместитель.

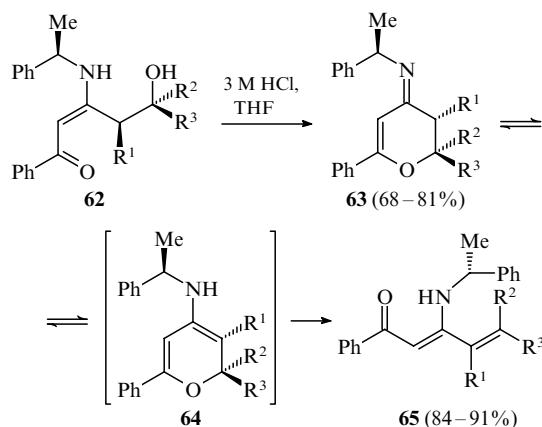


$R^1 = H, Me, Ph; R^2 = Me, Et, Ph, cyclo-C_6H_{11}$.

В результате прямой альдольной конденсации γ -дианионов типа **54** с альдегидами и кетонами получены хиральные *anti*- β -амино- δ -гидроксиалк-1-енилкетоны **62**.⁵³ Стереоселективность реакции зависит главным образом от стерических факторов: она повышается в случае более стерически затрудненных исходных енаминонектона и карбонильных соединений.⁵³

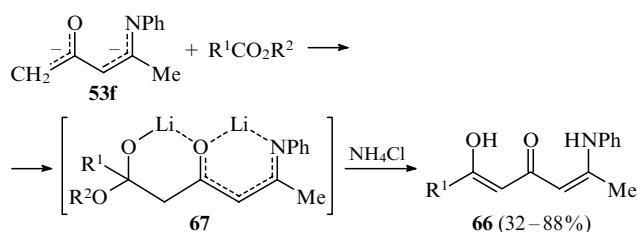


В условиях кислотного гидролиза енаминонектоны **62** циклизируются в 4-имино-2,3-дигидропираноны **63**. Соединения **63** устойчивы в кислой среде, возможно, за счет образования более стабильной протонированной формы **64**. Однако в нейтральной среде иминопираноны **63** нестабильны и изомеризуются в енаминонектоны **65**.⁵³



$R^1 = H, Bn, Me; R^2 = Me, Bu^t, Ph; R^3 = H, Me$.

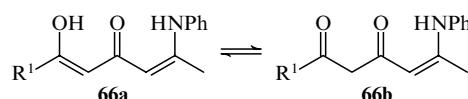
Взаимодействие дилитиевого производного **53f** со сложными эфирами приводит к енаминоенолам **66**.⁵⁴



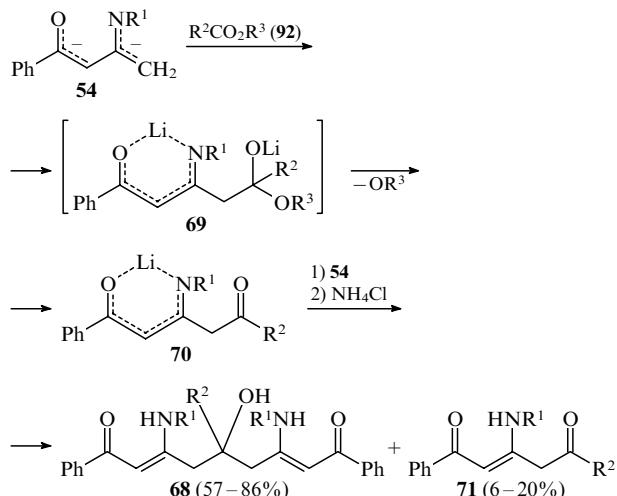
$R^1 = Ph, 4-ClC_6H_4, EtCH_2Br; R^2 = Me, Et, C(Me)=CH_2$.

Предполагают,⁵⁴ что интермедиатом в этой реакции является аддукт **67**, стабилизированный мостиковыми связями. Выход соединений **66** очень высок в случае эфиров

ароматических кислот и резко снижается при использовании эфиров алифатических кислот. Кроме того, при взаимодействии дилитиевых производных с эфирами алифатических кислот наблюдается образование продуктов самоконденсации эфиров, доля которых возрастает с увеличением продолжительности реакции. Авторы работы⁵⁴ полагают, что самоконденсации эфиров способствует реакция трансметаллирования между дилитиевым производным **53f** и эфиром. По данным ЯМР 1H соединения **66** существуют в растворах в виде двух таутомеров: оксоенолов **66a** и дикетонов **66b**, причем равновесие существенно сдвинуто в сторону енольной формы **66a**.⁵⁴

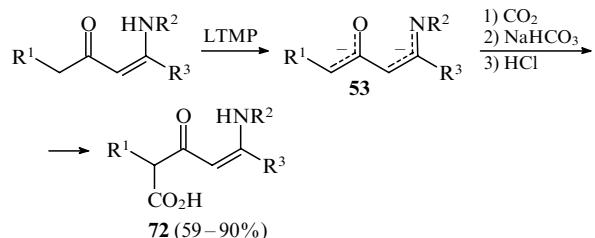


Следует отметить, что при взаимодействии дилитиевых производных типа **54** со сложными эфирами в качестве основного продукта выделены непредельные аминоспирты **68**, образовавшиеся при конденсации двух молекул енаминонектона с одной молекулой эфира. Очевидно, что получившийся первоначально интермедиат **69** значительно менее стабилен, чем аддукт **67**, и распадается с отщеплением алкоголят-аниона, давая монолитиевое производное **70**, карбонильная группа которого не координирована с ионом лития и ведет себя как свободная карбонильная функция. Ее взаимодействие со второй молекулой γ -дилитиевого производного **54** приводит к полифункциональным соединениям **68**.⁵⁴ В этой реакции ожидаемые енаминонектоны **71** образуются в незначительных количествах.



$R^1 = Pr^t, Me; R^2 = Me, Et, Ph, Pr; R^3 = Me, Et, C(Me)=CH_2$.

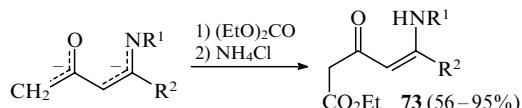
Производные АВК **72**, содержащие в α' -положении карбоксильную группу, получены при взаимодействии α' -дианионов **53** с диоксидом углерода.⁵⁵ При $R^1 \neq H$ кислоты **72** нестабильны и декарбоксилируются в течение нескольких часов с образованием исходного АВК. При $R^1 = H$ кислоты **72** устойчивы при пониженной температуре в течение



$R^1 = H, Me, Et, Bn; R^2 = Me, Pr^t, Ph, cyclo-C_7H_{12}; R^3 = Me, Ph(CH_2)_2$.

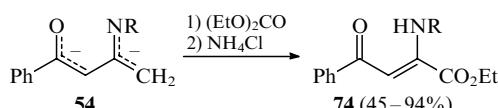
нескольких месяцев. Дианионы типа **54** с диоксидом углерода не взаимодействуют.⁵⁵

α -Дианионы типа **53** реагируют с диэтилкарбонатом с образованием енаминокетокислот **73**.⁵⁵ Максимальные выходы соединений **72**, **73** достигнуты в случае объемных заместителей при атоме азота.⁵⁵



$\text{R}^1 = \text{Me, Pr}^i, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me, Et.}$

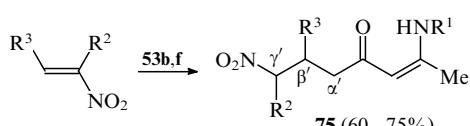
γ -Дианионы типа **54** взаимодействуют с диэтилкарбонатом с образованием эфиров α -амино- β -бензоилакриловых кислот **74**.⁵⁵



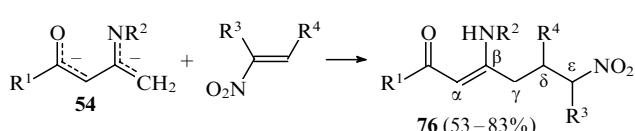
$\text{R} = \text{Me, Pr}^i, \text{Ph.}$

Нужно отметить, что при конденсации $(\text{EtO})_2\text{CO}$ с дианионами **54**, содержащими вместо фенильного алифатический заместитель, получается сложная смесь продуктов.⁵⁵

Дианионы **53** и **54** присоединяются к двойной связи нитроалканов, давая γ' - (**75**) или ϵ -нитро- β -енаминокетоны (**76**). Как правило, в реакции образуется только один из возможных диастереомеров.⁵⁶

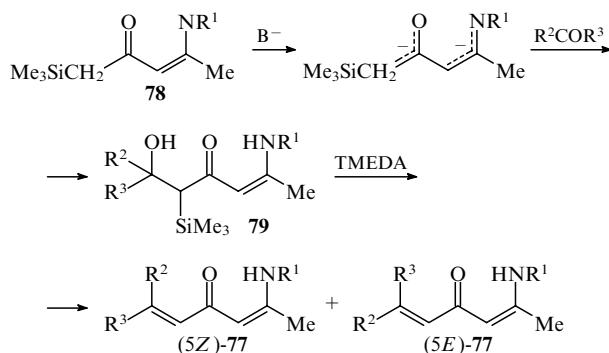


$\text{R}^1 = \text{Ph (53f), Pr}^i (53b); \text{R}^2 = \text{H, Me; R}^3 = \text{Ph, Et, Ph}(\text{CH}_2)_2, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$



$\text{R}^1 = \text{Ph, Me; R}^2 = \text{Me, Pr}^i, \text{Ph; R}^3 = \text{H, Me; R}^4 = \text{Et, Ph, Ph}(\text{CH}_2)_2, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

Кросс-сопряженные енаминокетоны **77** получены при взаимодействии альдегидов и кетонов с дианионами, образовавшимися при действии основания на α' -(триметилсилил)енаминокетоны **78**.^{57,58}



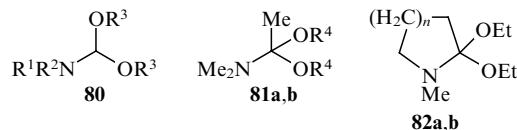
$\text{R}^1 = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i; \text{R}^2 = \text{Ph, PhCH=CH, Et; R}^3 = \text{H, Me.}$

Строение образующихся продуктов зависит от условий проведения реакции. В тетрагидрофуране выделяют либо только силилзамещенные гидроксиенаминокетоны **79**, либо их смесь с соединениями **77**. В присутствии тетраметилэтилендиамина, который связывает катион лития и способствует

элиминированию триметилсиланола, образуются только α',β' -ненасыщенные аминокетоны **77** с общим выходом 53–82%. Следует отметить, что соотношение между (*5E*)- и (*5Z*)-изомерами соединений **77** зависит от продолжительности реакции: через 2 ч в результате элиминирования, как правило, образуется (*5Z*)-изомер; увеличение продолжительности реакции до 20 ч приводит к изомеризации (*5Z*)-изомера в (*5E*)-изомер.⁵⁸

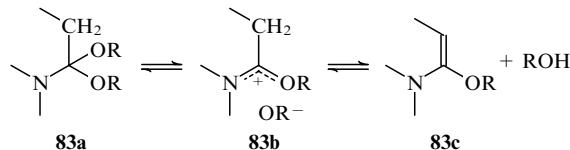
6. Реакции ацеталей амидов и лактамов и аминалей сложных эфиров с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу

Одним из широко используемых методов синтеза различных енаминов, в том числе енаминокетонов, являются реакции ацеталей амидов и лактамов и аминалей сложных эфиров с соединениями, имеющими активированную метильную или метиленовую группу.^{1,59–62} Среди синтезированных к настоящему времени разнообразных ацеталей амидов и лактамов и аминалей сложных эфиров^{59,61–66} наиболее хорошо изученными и широко применяемыми в органическом синтезе являются диалкилацетали **80** и *N,N*-диметилацетамида **81**, а также диэтилацетали *N*-метилбутиро- (**82a**) и -валеролактамов (**82b**).



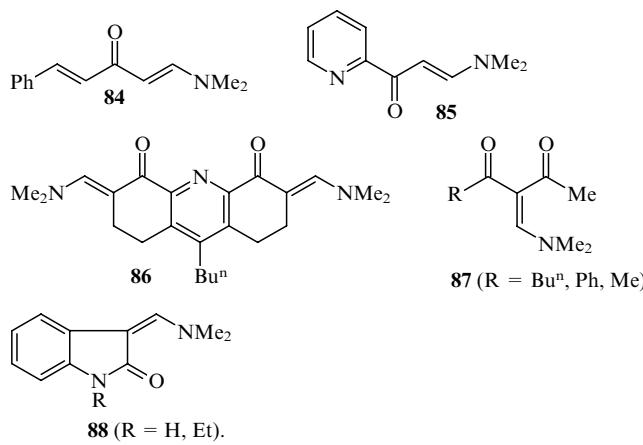
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et, Me}; \text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5; \text{R}^3 = \text{Me, Et}; \text{R}^4 = \text{Me (81a), Et (81b); n = 1 (82a), 2 (82b).}$

В растворах ацеталей амидов устанавливается равновесие между ацеталами **83a**, амбидентными катионами **83b** и α -аллоксиенаминами **83c**.^{66–71}

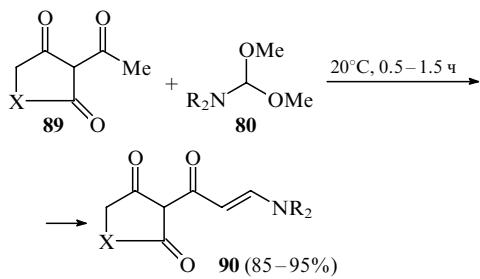


Реакции нуклеофильного замещения ацеталей амидов протекают в отсутствие катализатора, так как отщепление протона от активированной метильной или метиленовой группы происходит благодаря основным свойствам самого ацетала амida. В ряде случаев для удаления образующегося спирта используют азеотропную отгонку.

Конденсацией ацетала диметилформамида и аминаля алкилформиата с различными кетонами — ароматическими, гетероциклическими, а также дикетонами — получены енаминокетоны **84**,⁷² **85**,⁷³ **86**,⁷⁴ **87**⁷⁵ и **88**.⁷⁶

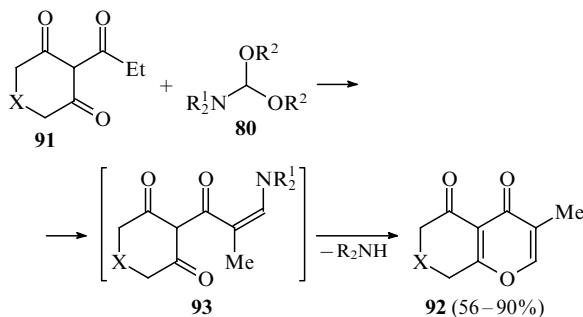


Диалкилацетали *N,N*-диалкилформамидов **80**^{77,78} реагируют с 2-ацетилциклоалкан-1,3-дионами **89** исключительно по ацетильной группе с образованием енаминотрикетонов **90**.⁷⁷



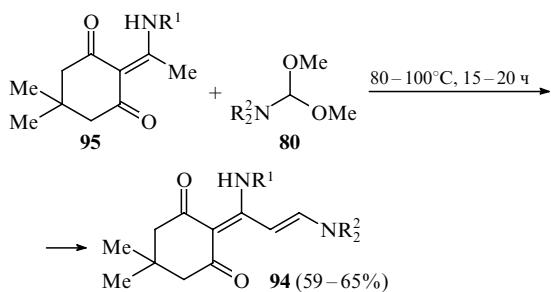
R = Me, Et; X = CH₂, (CH₂)₂, CH₂CHMe.

Продуктом реакции 2-пропионилциклогексан-1,3-диона **91** с ацеталями *N,N*-диалкилформамидов **80** являются диоксопроизводные тетрагидробензопиранов **92**, образующиеся в результате циклодезаминирования енаминотрикетонов **93**.⁷⁸



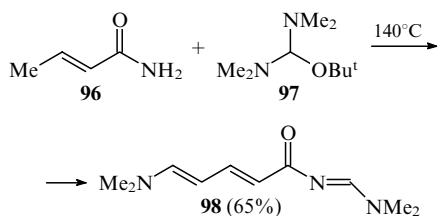
R₁N = Me₂N, Et₂N, N(Me)₂; R² = H, Me; X = CH₂, CMe₂.

Диаминодиендионы **94** синтезированы при нагревании циклических енамино- β -дикетонов **95** с избытком ацеталя **80**,⁷⁹ при этом реакция проходит по метильной группе, отделенной от карбонильной функции двойной связью. В литературе имеется лишь несколько примеров реакций такого типа.^{79–81}

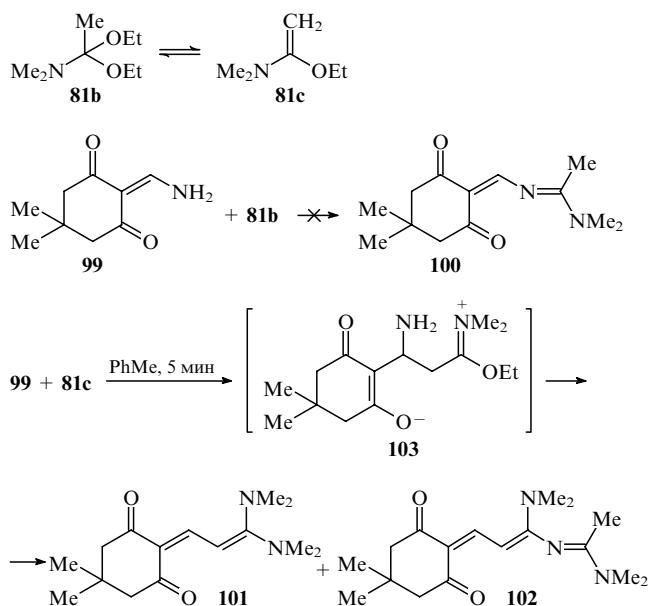


R¹ = Me, Et; R² = H, Me.

Конденсация кротонамида **96** с большим избытком бис(*N,N*-диметиламиналя) *tert*-бутилформиата **97** при 140°C приводит к енамидину **98** в результате взаимодействия как по метильной, так и по первичной аминогруппе.⁸¹

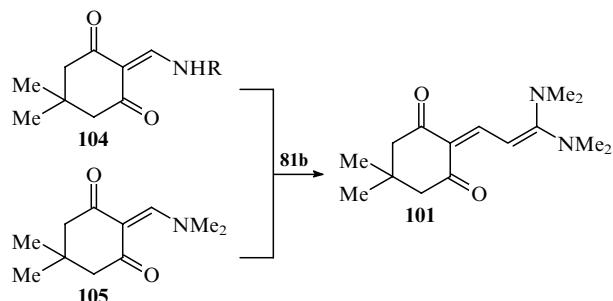


Необычная реакция обнаружена при исследовании взаимодействия диэтилацетала *N,N*-диметилацетамида **81b** и ацеталей *N*-метилбутиро- (**82a**) и -валеролактамов (**82b**) с енаминодикетонами.^{1,62,69–71,82} Так, реакция енаминодикетона **99** с ацеталем **81b** неожиданно протекает не по первичной аминогруппе с образованием енамидина **100**,⁸³ а по двойной связи, и приводит к смеси диаминодиенди酮ов **101** и его диметиламиноэтиленового производного **102**.^{1,62,69,82}



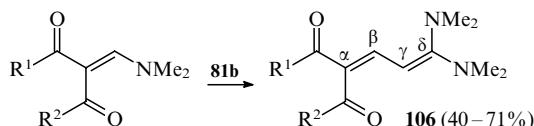
Предполагают, что во взаимодействии с енаминодикетоном **99** участвует не ацеталь *N,N*-диметилацетамида **81b**, а кетен-ацеталь **81c**, находящийся с ним в равновесии. Высокая электронная плотность в β -положении кетенаминаль-ацетала **81c**, обусловленная влиянием двух сильных электронодонорных заместителей, обеспечивает его легкое присоединение к двойной связи енаминодикетона **99**. В результате получается цвиттер-ион **103**, аллоксигруппа которого взаимодействует с образующимся в ходе реакции диметиламином, давая диаминодиен **101**, или с аммиаком и избытком ацетала **81b** с образованием амидина **102**.⁶⁹ Из предложенной схемы понятно, почему ацеталь *N,N*-диметилформамида **80**, для которого равновесие типа $81b \rightleftharpoons 81c$ невозможно, в реакцию подобного типа не вступает.

Очевидно, что наличие первичной аминогруппы в енаминодикетоне **99** приводит к неоднозначному протеканию реакции. Введение в реакцию с ацеталем **81b** *N*-замещенных енаминодикетонов **104**, **105** позволяет селективно получить диаминодиенди酮 **101**.⁶⁹



R = Ph, Bn.

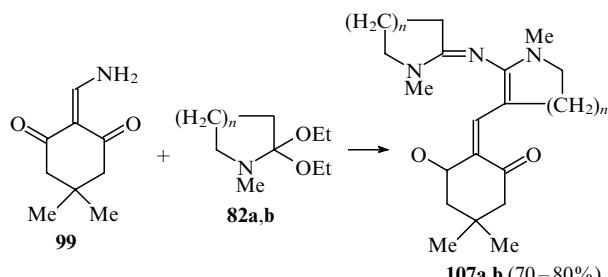
Взаимодействие ацетала *N,N*-диметилацетамида (**81b**) с другими циклическими и ациклическими енаминодикарбонильными соединениями также проходит по двойной связи и приводит к диаминодиенди酮ам **106**.^{69,71}



R¹ = R² = Me, Ph; R¹–R² = OCH₂O, (CH₂)₃.

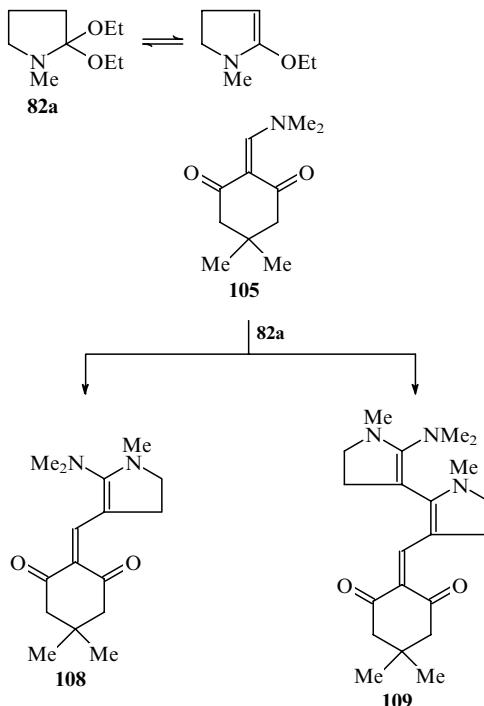
По данным спектров ЯМР ¹H δ,δ-диаминодиеноны **101** и **106** существуют преимущественно в виде *s*-*trans*-конформеров по связи C(β)–C(γ) (*J* = 14.2–14.7 Гц).

Ацетали *N*-метилбутиро- (**82a**) и -валеролактамов (**82b**)⁷⁰ реагируют с енаминалкетонами **99** и **105** аналогично. Так, из енамина **99** с высокими выходами образуются циклические производные диендиаминов **107a,b**.⁷⁰

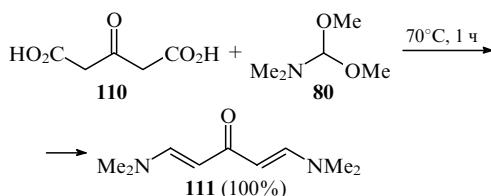


n = 1 (a), 2 (b).

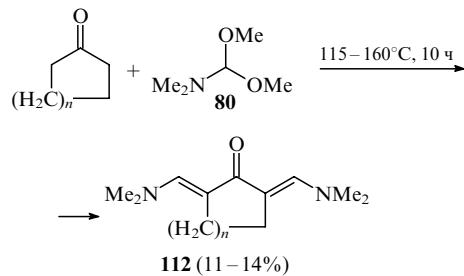
Строение продукта реакции ацетала лактама **82a** с енаминалкетоном **105** зависит от соотношения реагентов: при эквимолярном соотношении образуется пирролиновый диен **108**, а в присутствии избытка ацетала лактама — триен **109**.⁷⁰



Ацеталь диметилформамида (**80**) может быть использован также для синтеза ди(β-аминовинил)кетонов.^{84–87} Так, на взаимодействии ацетала диметилформамида (**80**) с 3-оксоглутаровой кислотой (**110**) основан способ получения 1,5-бис(диметиламино)пента-1,4-диен-3-она (**111**).^{84,85}



Ди(аминометилен)циклоалканоны **112** образуются при взаимодействии ацетала диметилформамида **80** с циклопентаноном или циклогексаноном в очень жестких условиях; выходы целевых продуктов невысоки.⁸⁶



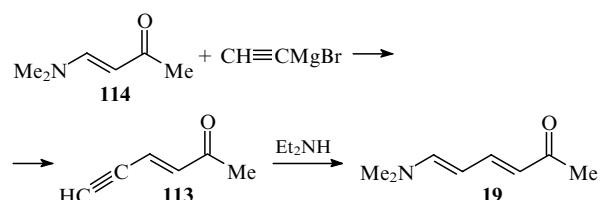
n = 1, 2.

В присутствии катализатора 1,5-диазабицикло[4.3.0] non-5-ена выход соединений **112** повышается до 36–50%.⁸⁷

7. Синтез δ-аминодиенонон и α,α'-бис(3-аминопропенилиден)алканонон

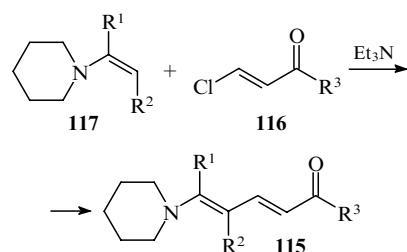
Отдельные примеры синтеза δ-аминодиенонон были описаны ранее.^{88–90} В большинстве случаев для получения сопряженных δ-аминодиенонон и особенно полиеновых ω-аминокетонов, у которых число сопряженных двойных связей между группами NMe₂ и CO больше двух, методы синтеза енаминалкетонов неприменимы.

Так, для синтеза δ-аминодиенонон **19** была использована реакция енинового кетона **113** с дистиламином. Кетон **113** синтезирован из 4-диметиламинобут-3-ен-2-она (**114**) и этилмагнийбромида.⁸⁸



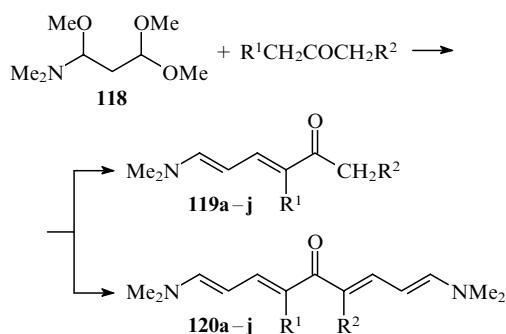
В принципе при повторении операции можно синтезировать полинепредельные аминокетоны. Однако, как показал эксперимент,⁸⁹ способ не может быть реализован уже для триенонов.

δ-Аминодиенонон **115**, содержащие арильные заместители, были получены при взаимодействии арил-β-хлорвинилкетонов **116** с енаминалкетонами **117** в присутствии триэтиламина.⁹⁰



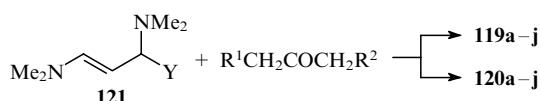
R¹ = H, R² = Me, Et, Ph; R¹–R² = (CH₂)₃; R³ = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄.

Для синтеза δ-диметиламинодиенонон успешно используют конденсацию 1,1,3- trimетокси-3-диметиламинопропана (**118**) (синтез см.⁹¹) с кетонами.^{86,92–95} В зависимости от выбранных условий реакция может быть направлена либо в сторону кетонов, содержащих один (**119a–j**) или два (**120a–j**) 3-диметиламинопропенилиденовых заместителя в α-положении.^{86,92,93,95}



$R^1 = R^2 = H$ (a); $R^1 = H, R^2 = Me$ (b); $R^1 = R^2 = (CH_2)_2$ (c), $(CH_2)_3$ (d), $(CH_2)_4$ (e), $(CH_2)_2CHMe$ (f), $CH_2CH(Me)CH_2$ (g), $CH_2CH(Me)CHMe$ (h), CH_2OCHMe (i), CH_2OCMe_2 (j).

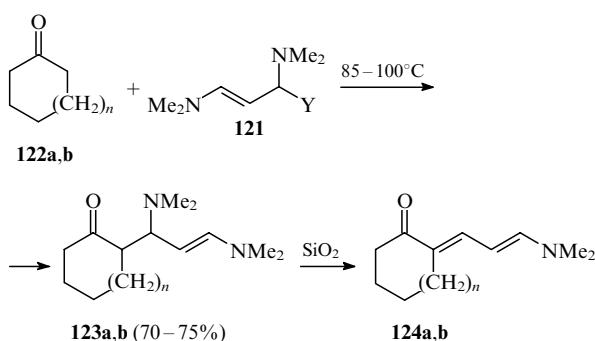
Для синтеза соединений 119 и 120 вместо триметокси-3-диметиламинопропана 118 могут быть использованы аминалы-ацетали либо аминалы β -диметиламиноакролеина 121.⁹⁶ В обоих случаях конденсация идет в отсутствие катализатора и практически не сопровождается образованием побочных продуктов. Важным достоинством этого метода является возможность получения соединений 120, имеющих два аминополиеновых хромофора.



$Y = OMe, NMe_2$.

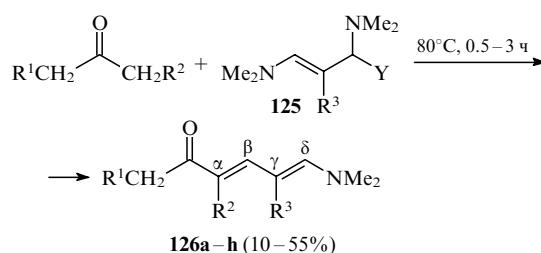
Благодаря взаимодействию двух хромофоров через карбонильную группу, кетоны 120 обладают рядом специфических свойств: ярко выраженной сольватохромией,⁹⁷ сильным термохромизмом,⁹⁸ флуоресценцией и способностью генерировать лазерное излучение с высокой эффективностью.⁹⁹ Чрезвычайно легкое алкилирование и протонирование этих соединений по карбонильной группе сопровождается резким изменением окраски.^{100, 101}

При взаимодействии ацеталей или ацеталь-аминалей β -диметиламиноакролеина 121 с циклическими кетонами 122a,b выделены промежуточные соединения — диамины 123a,b, которые в растворе $CHCl_3$ в присутствии SiO_2 количественно превращаются в α -(3-диметиламинопропенилиден)-циклоалканоны 124a,b.⁹⁴



$Y = OMe, NMe_2; n = 9$ (a), 12 (b).

При взаимодействии с кетонами замещенных в положении 2 ацеталей или ацеталь-аминалей 125¹⁰² реакция часто приводит только к кетонам 126a-h, содержащим один 3-диметиламинопропенилиденовый заместитель.¹⁰³⁻¹⁰⁵

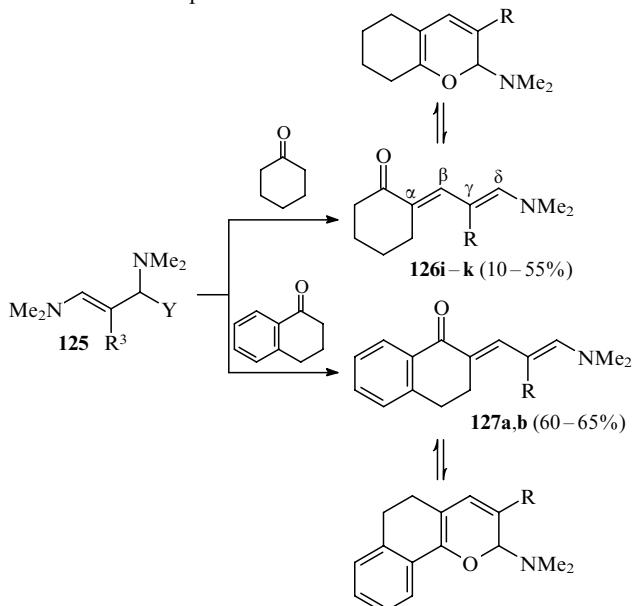


$Y = OMe, NMe_2$.

Соединение 126	R^1	R^2	R^3	Соединение 126	R^1	R^2	R^3
a	H	H	Me	e		$(CH_2)_2$	Me
b	H	H	OEt	f		$(CH_2)_2$	Cl
c	H	H	Cl	g		$(CH_2)_2$	Br
d	H	H	Br	h		$(CH_2)_2$	OEt

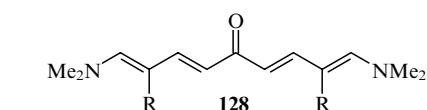
По данным ЯМР 1H кетон 126a имеет *транс*-конфигурацию протонов α, β -двойной связи ($J = 15$ Гц).¹⁰⁵ Циклические кетоны 126a-h представляют собой *E*-изомеры с *транс*-расположением карбонильной группы и заместителя в γ -положении ($^3J_{CO-H_\beta} = 5.0-5.8$ Гц).^{103, 104}

В отличие от диенонов 126a-h, существующих только в открытой форме, в γ -замещенных соединениях 126i-k и 127a,b, содержащих шестичленный цикл, в некоторых растворителях устанавливается динамическое равновесие между *Z*-изомером δ -аминодиенононой формы и соответствующим 2*H*-пираном. О наличии обеих форм свидетельствуют два набора сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C , а также данные УФ-спектров, в которых имеются полосы поглощения обоих валентных изомеров.¹⁰³⁻¹⁰⁶

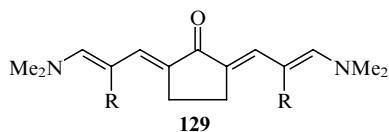


$Y = NMe_2, OMe; R = Me$ (126i, 127a), OEt (126j, 127b), Cl (126k, 127b).

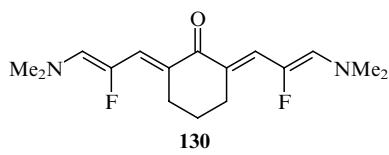
Бис(ω -диметиламино)полиеноны 128, 129, содержащие в γ, γ' -положениях Me, Ph, Cl, OEt, были получены при взаимодействии соответствующих замещенных ацеталей или ацеталь-аминалей 125 с ацетоном^{107, 108} и циклопетаноном.^{103, 104, 109} Бис(3-диметиламинопропенилиден)циклогексанон 130 получен при использовании фторзамещенных ацеталей 125.¹¹⁰



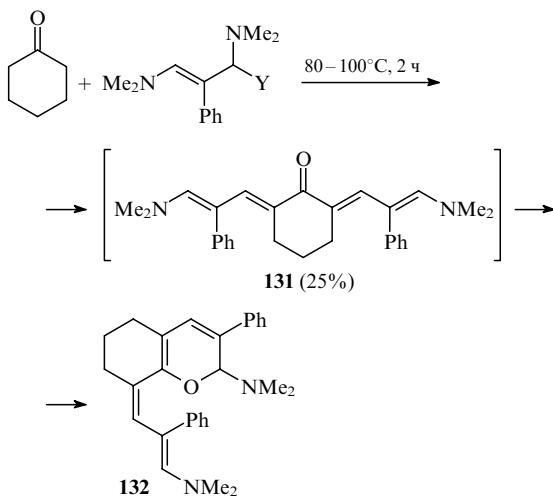
R = Me, Ph.



R = Me, OEt, Cl.

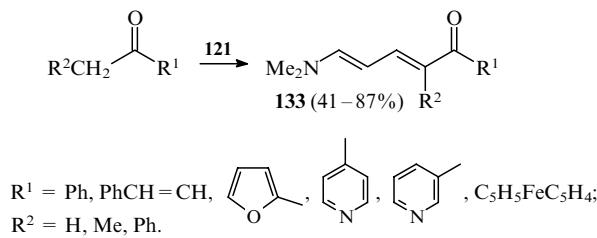


При взаимодействии ацеталей или ацеталь-аминалей α -фенил- β -диметиламиноакролеина с циклогексаноном первоначально образующееся соединение 131 выделено в виде своего валентного изомера — 2H-пирана 132.¹⁰⁸

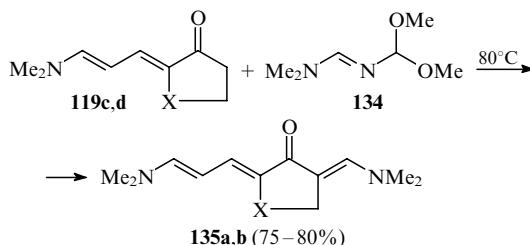


Y = OMe, NMe₂.

δ -Аминодиеноны 133, содержащие гетероциклические и элементоорганические заместители, были получены в работе¹¹¹ с использованием ацеталей или ацеталь-аминалей β -диметиламиноакролеина 121.



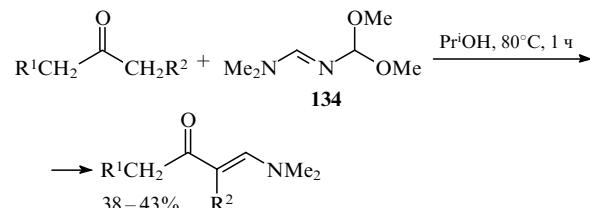
Для синтеза непредельных аминокетонов различного строения использован азаацеталь 134. Так, конденсация



X = CH₂ (119c, 135a), (CH₂)₂ (119d, 135b).

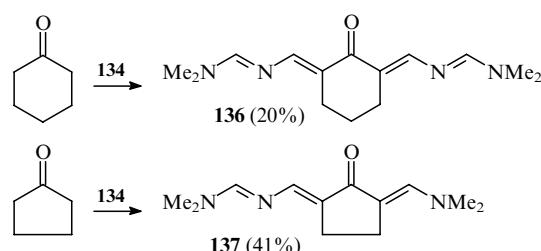
циклоалканонов 119c,d с азаацеталем 134 сопровождается разрывом связи C=N и приводит к несимметричным бис(диметиламиноалкенилиден)алканонам 135.¹¹²

Разрыв связи C=N происходит также при взаимодействии азаацетала 134 с циклоалканонами и ацетоном при эквимольном соотношении реагентов.¹¹²



R¹ = R² = H; R¹–R² = (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄.

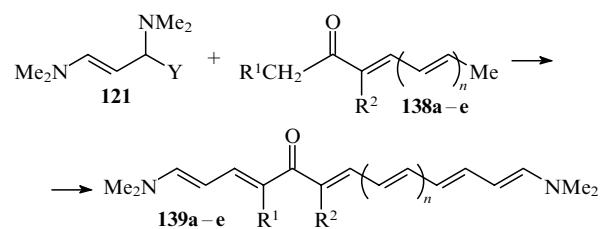
При соотношении циклоалканон:азаацеталь 134 = 1:2 (PrⁱOH, 80°C, 5 ч) получены кетоны 136 и 137, содержащие азаметиновое звено.¹¹²



III. Сопряженные ω -аминополиеноны

1. Конденсация α,β -непредельных кетонов с ацеталами и ацеталь-аминалиями β -диметиламиноакролеина

Ацетали и ацеталь-аминали β -диметиламиноакролеина 121 обладают исключительно высокой реакционной способностью. Они взаимодействуют с циклическими и ациклическими непредельными кетонами 138a,d и их винилогами 138b,c,e (содержащими не более трех двойных связей) не только по α -метильной или α -метиленовой группе, но и по метильной группе, отделенной от карбонильной функции двойными связями, давая бис(диметиламино)полинепредельные кетоны 139–141 (схема 1).¹¹³

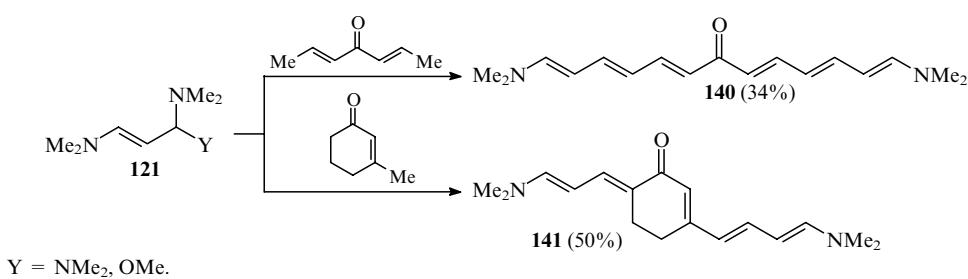


Y = NMe₂, OMe.

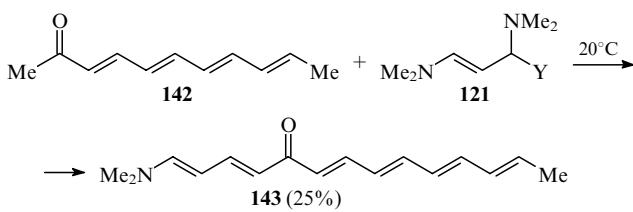
Соединения 138, 139	R ¹	R ²	n	Выход 139, %
a	H	H	0	54
b	H	H	1	40
c	H	H	2	27
d	(CH ₂) ₃	0	75	
e	(CH ₂) ₃	1	48	

В ундека-3,5,7,9-тетраен-2-оне (142) подвижность атомов водорода метильной группы, отделенной от карбонильной четырьмя двойными связями, уже недостаточна для конденсации с соединениями 121; реагирует только метильная

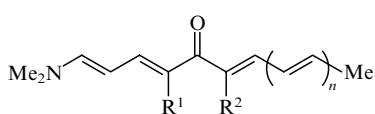
Схема 1



группа в α -положении к карбонильной с образованием кетона 143, содержащего одну 3-диметиламинопропенилиденовую группу.¹¹³



В сопряженных кетонах 138а–е подвижность атомов водорода метильной или метиленовой группы, находящейся рядом с карбонильной, выше, чем метильной группы, отделенной от карбонильной одной или несколькими двойными связями. Это позволяет при проведении конденсации в более мягких условиях (при эквимольном соотношении реагентов в отсутствие нагревания) селективно получать продукты присоединения по α -метиленовой группе.¹¹³



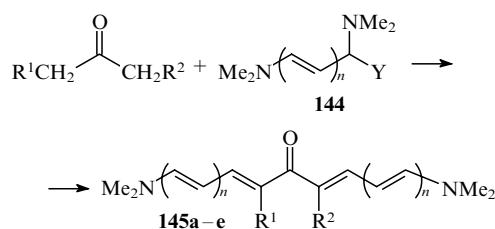
n = 0–2; R¹ = R² = H; R¹–R² = (CH₂)₃.

К сожалению, этот метод ограничивается получением в основном несимметричных полиеновых бис(3-диметиламинопропенилиден)алканов. Кроме того, в нем используют в качестве исходных веществ труднодоступные непредельные кетоны.

2. Конденсация ацеталей и ацеталь-аминалей винилогов β -диметиламиноакролеина с кетонами

Для синтеза симметричных полисопряженных α,α' -бис(диметиламиноалкенилиден)алканов использованы ацетали

и ацеталь-аминали сопряженных ω -диметиламинополиенов 144 (n = 1, 2), которые взаимодействуют с различными кетонами по обеим метильным или метиленовым группам с образованием бис(диметиламино)полиеновых кетонов 145а–е.¹¹⁴



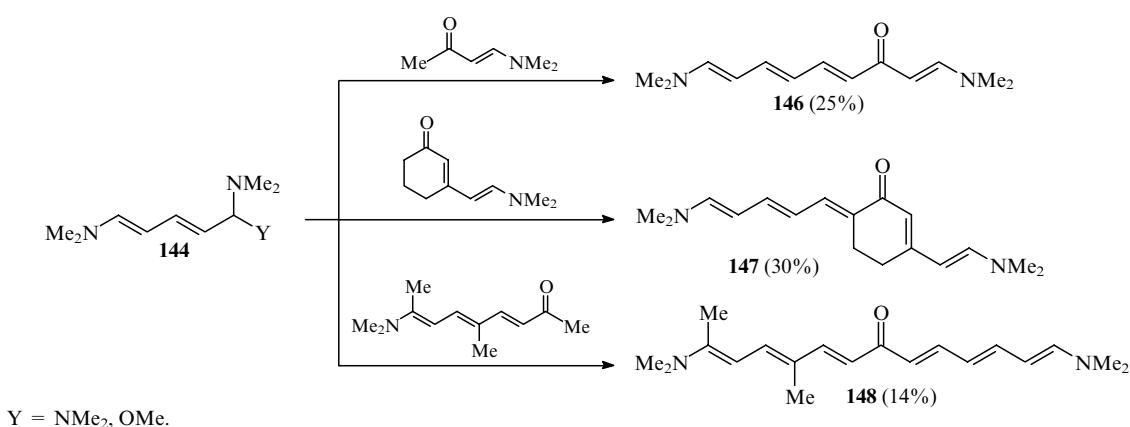
Соединения 145	R ¹	R ²	n	Выход 145, %
a	H	H	2	98
b	(CH ₂) ₂		2	62
c	(CH ₂) ₃		2	60
d	H	H	3	3
e	(CH ₂) ₂		3	12

В случае соединений 144, где n = 2, реакция проходит в более жестких условиях, в которых образующиеся полиеновые кетоны неустойчивы. Соответствующие производные 145d,e были выделены с небольшими выходами лишь из реакций с ацетоном и циклопентаноном.¹¹⁴

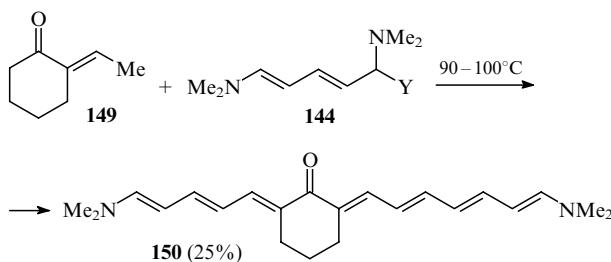
Для синтеза несимметричных полиеновых бис(диметиламино)кетонов 146–148 была использована конденсация ацеталей или ацеталь-аминалей δ -диметиламинодиена 144 (n = 1) с ен-, диен- и триенаминоактонами (схема 2).^{114, 115}

Нужно отметить, что соединения 144, где n = 1, обладают достаточно высокой реакционной способностью и с 2-этилиденциклогексаноном (149) взаимодействуют не только по α -метиленовой, но и по метильной группе, отделенной

Схема 2

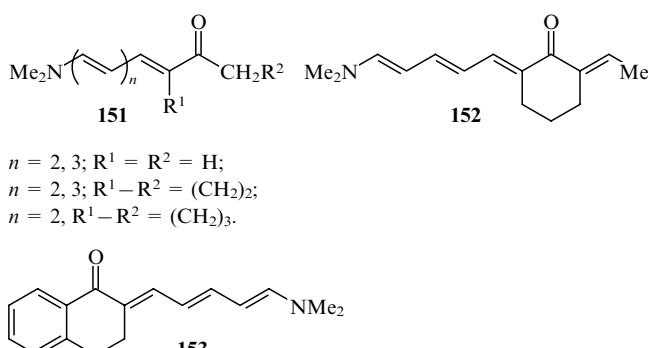


от карбонильной функции двойной связью, давая производное **150**.¹¹⁴



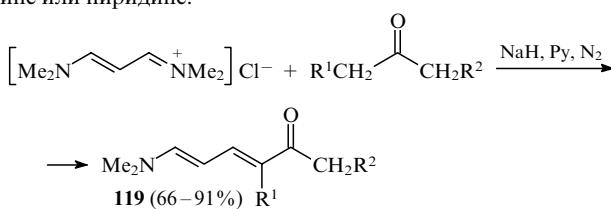
$Y = NMe_2, OMe$.

При изменении условий (эквимольное соотношение реагентов, слабое кратковременное нагревание) реакция ацеталей и ацеталь-аминалей ω -диметиламинополиеналей **144** с кетонами протекает регионарно с образованием полиеновых кетонов **151**–**153**, содержащих только одну диметиламиногруппу.¹¹⁶



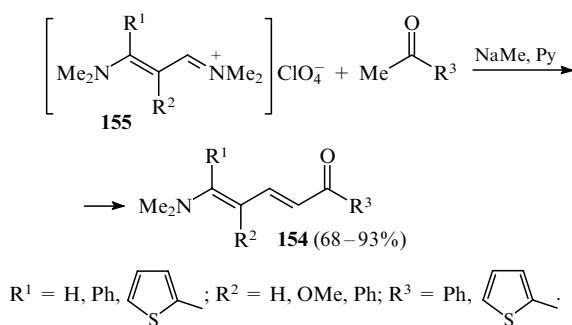
3. Конденсация кетонов с полиметиновыми солями

Еще один хорошо изученный способ получения ω -аминополиенонов — конденсация кетонов с триметиновыми или пентаметиновыми солями в присутствии оснований, таких как $NaNH_2$,¹¹⁷ $MeOK$, $MeONa$ или Bu^tOK ,^{87, 111, 118–120} NaH или LDA .^{121–124} Как правило, реакцию проводят в триэтиламине или пиридине.



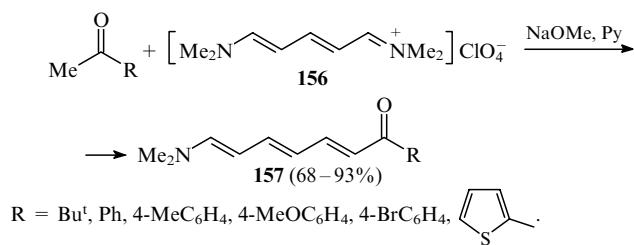
$R^1 = Me, Et; R^2 = H, Me; R^1 = R^2 = (CH_2)_2, (CH_2)_3$.

δ -Диметиламиноалка-1,3-диенилкетоны **154**, содержащие заместители в аминополиеновой цепи, получены конденсацией ароматических и гетероароматических метилкетонов с замещенными триметиновыми солями **155**.^{111, 118, 120}

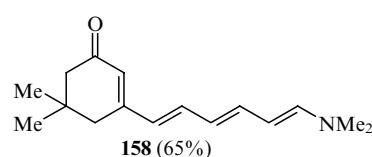


$R^1 = H, Ph, \text{thiophene}; R^2 = H, OMe, Ph; R^3 = Ph, \text{thiophene}$.

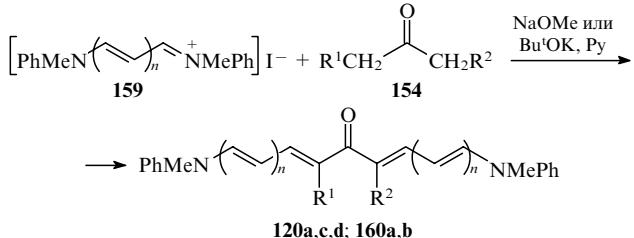
Введение в реакцию с метилкетонами пентаметиновой соли **156** позволяет получить ω -аминополиеновые кетоны **157** с более протяженным хромофором.¹¹¹



При конденсации изофорона с пентаметиновой солью **156** в реакции участвует не стерически экранированная α -метиленовая группа, а метильная, что позволяет получить амино-полиеновый кетон **158**, у которого группы NMe_2 и CO разделены четырьмя двойными связями.¹¹¹

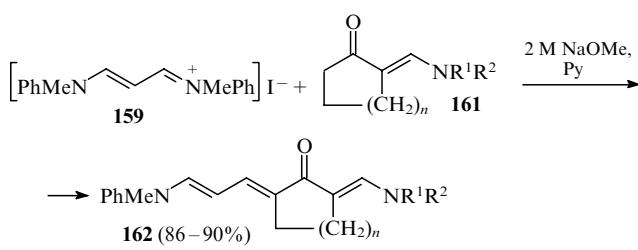


Взаимодействие три- и пентаметиновых солей **159** с кетонами в пиридине в присутствии $MeONa$ (2 экв.) или Bu^tOK использовано¹¹⁹ для получения симметричных диаминополиенонов **120a,c,d** и **160a,b**. Выходы ξ -диметиламинотриенонов **160a,b** не превышают 35%.



Соединения	R^1	R^2	n	Выход, %
120a	H	H	1	55
120c		$(CH_2)_2$	1	83
120d		$(CH_2)_3$	1	65
160a	$(CH_2)_2$		2	26
160b	$(CH_2)_3$		2	35

Из циклических енаминокетонов **161** получены несимметричные циклические полинепредельные кетоны **162**.⁸⁷

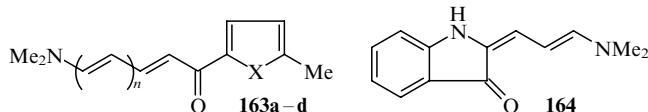


$R^1 = H, Me; R^2 = Ph, Me$.

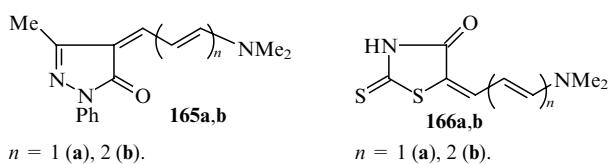
IV. Сопряженные ω -аминокетоны, содержащие гетероциклический фрагмент

В последние годы разработан синтез сопряженных ω -аминокетонов, содержащих гетероциклический фрагмент, оказывающий существенное влияние на физико-химические свойства этих соединений.

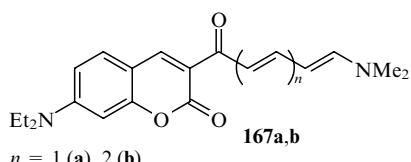
Так, в результате конденсации гетероциклических кетонов, содержащих ацетильную или активированную метиленовую группу, с ацетальями и ацеталь-аминалями **121** или **144a,b** получены δ -аминодиеноны **163a**,¹¹³ **164**, **165a**, **166a**,¹⁰⁹ **167a**, **168a**¹²⁵ и ξ -аминотриеноны **163b**, **165b**, **166b**, **167b**, **168b**,¹²⁵ **169**,¹¹⁶ содержащие гетероциклический фрагмент.



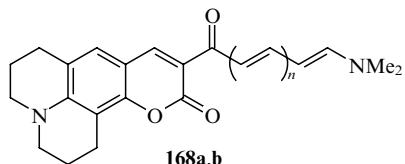
$X = O, S: n = 1 (a), 2 (b);$
 $X = O: n = 2 (c), 3 (d).$



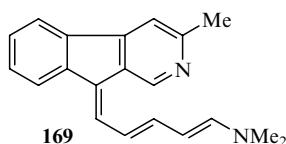
$n = 1 (a), 2 (b).$



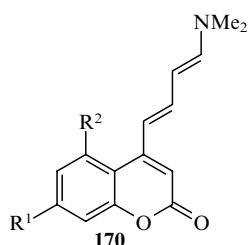
$n = 1 (a), 2 (b).$



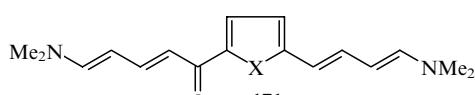
$n = 1 (a), 2 (b).$



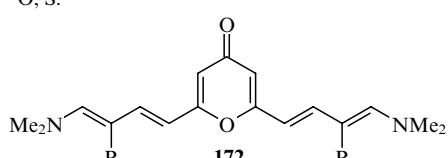
Высокая реакционная способность соединений **121** позволяет осуществить их взаимодействие с метильной группой, отделенной от карбонильной двойной связью или гетероциклическим фрагментом, с образованием ω -аминополиенонон **170**–**172**.^{113, 125, 126}



$R^1 = Me, OH; R^2 = H, OMe.$



$X = O, S.$



$R = H, Me, Ph.$

* * *

В заключение следует отметить, что ω -аминополиенонон **168**, **169** и **170**, содержащие кумариновый фрагмент, имеют большое значение, так как производные кумаринов составляют важную группу органических люминофоров и лазерных красителей, эффективно генерирующих излучение в области 400–560 нм.^{127, 128} Кроме того, они используются в медицине и биохимии в качестве флуоресцентных соединений.¹²⁹ Очень интересными в спектральном и синтетическом отношении оказались 2,6-бис(4-диметиламиноалка-1,3-диенил)-4H-пиран-4-оны (**172**).¹²⁶

Литература

1. Енамины в органическом синтезе. (Под ред. Б.Б.Александрова). УрО АН СССР, Свердловск, 1989
2. J.V.Greenhill. *Chem. Soc. Rev.*, 277 (1977)
3. Я.Ф.Фрейманис. *Химия енаминоактонов, енаминоиминов и енаминоитонов*. Рига, Зинатне, 1974
4. M.Azzaro, S.Geribaldi, B.Videau. *Synthesis*, 880 (1981)
5. Б.Ф.Кухарев, В.К.Станкевич, Г.Р.Клименко, Н.А.Лобанова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2228 (1997)
6. К.И.Пашкевич, В.И.Филикова, Ю.Н.Шейнкер, О.С.Анисимова, И.Я.Постовский, Е.Ф.Кулешова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2087 (1979)
7. К.И.Пашкевич, В.И.Филикова, И.Я.Постовский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2346 (1981)
8. В.И.Филикова, В.Г.Ратнер, Н.С.Карпенко, К.И.Пашкевич. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2278 (1996)
9. E.J.Cone, R.H.Garner, A.W.Hayes. *J. Org. Chem.*, **37**, 4436 (1972)
10. P.G.Baraldi, D.Simoni, S.Manfredini. *Synthesis*, 902 (1983)
11. F.Texier-Boulet, B.Klein, J.Hamelin. *Synthesis*, 409 (1986)
12. M.E.F.Braibante, H.S.Braibante, L.Missio, A.Andricopulo. *Synthesis*, 898 (1994)
13. B.Rechsteiner, F.Texier-Boulet, J.Hamelin. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5071 (1993)
14. P.Ruault, J.-F.Pilard, B.Touaux, F.Texier-Boulet, J.Hamelin. *Synlett*, 935 (1994)
15. F.Effenberger, R.Maier, K.-H.Schönwälder, T.Ziegler. *Chem. Ber.*, **115**, 2766 (1982)
16. L.-F.Tietze, H.Meier, E.Voß. *Synthesis*, 274 (1988)
17. M.Hojo, R.Masuda, Y.Kokuryo, H.Shioda, S.Matsuo. *Chem. Lett.*, 499 (1976)
18. M.Hojo, R.Masuda, E.Okada. *Synthesis*, 1013 (1986)
19. L.F.Tietze, A.Bergmann, G.Brill, K.Brüggemann, U.Hartfiel, E.Voß. *Chem. Ber.*, **122**, 83 (1989)
20. L.F.Tietze, R.Schimpf, J.Wichmann. *Chem. Ber.*, **125**, 2571 (1992)
21. С.В.Пазенок, И.И.Герус, Е.А.Чайка, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **25**, 379 (1989)
22. M.Hojo, R.Masuda, E.Okada, S.Sakaguchi, H.Narumija, K.Morimoto. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6173 (1989)
23. Дж.Стэнтон. В кн. *Общая органическая химия. Т. 9. Химия*, Москва, 1985. С. 40
24. И.П.Локоть, Ф.С.Пашковский, Ф.А.Лахвич. *Журн. орг. химии*, **34**, 1407 (1998)
25. В.Я.Сосновских. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2263 (1997)
26. С.В.Пазенок, И.И.Герус, М.Г.Горбунова, Е.А.Чайка. *Журн. орг. химии*, **25**, 1560 (1989)
27. M.Hojo, R.Masuda, E.Okada. *Synthesis*, 425 (1990)
28. A.A.Akhrem, F.A.Lakhvich, V.A.Khrapach, I.B.Klebanovich. *Tetrahedron Lett.*, 3983 (1976)
29. D.N.McGregor, U.Corbin, J.E.Swigor, L.C.Cheney. *Tetrahedron*, **25**, 389 (1969)
30. S.Auricchio, S.Morrocchi, A.Ricca. *Tetrahedron Lett.*, 2793 (1974)
31. Ф.А.Лахвич, В.А.Козинец, Я.М.Каток, Е.В.Королева. *Журн. орг. химии*, **34**, 1254 (1998)
32. A.Alberola, A.M.Gonzalez, M.A.Laguna, F.J.Pulido. *Synth. Commun.*, **16**, 673 (1986)
33. M.T.De la Cal, B.I.Cristobal, P.Cuadrado, A.M.Gonzalez, F.J.Pulido. *Synth. Commun.*, **19**, 1039 (1989)
34. К.И.Пашкевич, А.Я.Айзикович. *Докл. АН СССР*, **224**, 618 (1979)

35. В.Я.Сосновских, Т.П.Кострикова. *Журн. орг. химии*, **22**, 883 (1986)
36. В.Я.Сосновских, И.С.Овсянников. *Журн. орг. химии*, **26**, 2086 (1990)
37. В.Я.Сосновских, И.С.Овсянников. *Журн. орг. химии*, **29**, 259 (1993)
38. В.Я.Сосновских. *Журн. орг. химии*, **34**, 829 (1998)
39. В.Я.Сосновских, И.С.Овсянников. *Журн. орг. химии*, **29**, 89 (1993)
40. V.Ya.Sosnovskikh. *Mendeleev Commun.*, 189 (1996)
41. В.Я.Сосновских, М.Ю.Мельников. *Химия гетероциклических соединений*, 1003 (1996)
42. В.Я.Сосновских, М.Ю.Мельников. *Журн. орг. химии*, **34**, 303 (1998)
43. В.Я.Сосновских. *Журн. орг. химии*, **28**, 1307 (1992)
44. В.Я.Сосновских, М.Ю.Мельников, И.А.Ковалева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2305 (1998)
45. В.Я.Сосновских, М.Ю.Мельников, В.А.Куценко. *Журн. орг. химии*, **32**, 1440 (1996)
46. В.Я.Сосновских, М.Ю.Мельников, В.А.Куценко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1866 (1996)
47. Y.L.Chen, P.S.Mariano, G.M.Little, D.O'Brien, P.L.Huesmann. *J. Org. Chem.*, **46**, 4643 (1981)
48. G.Bartoli, M.Bosco, C.Cimarelli, R.Dalpozzo, M.Guerra, G.Palmieri. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 649 (1992)
49. G.Bartoli, M.Bosco, C.Cimarelli, R.Dalpozzo, G.Palmieri. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2095 (1992)
50. G.Bartoli, M.Bosco, C.Cimarelli, R.Dalpozzo, G.De Munno, G.Guercio, G.Palmieri. *J. Org. Chem.*, **57**, 6020 (1992)
51. G.Bartoli, M.Bosco, C.Cimarelli, R.Dalpozzo, G.Palmieri. *Tetrahedron*, **49**, 2521 (1993)
52. G.Bartoli, M.Bosco, C.Cimarelli, R.Dalpozzo, G.Palmieri. *Synlett*, 229 (1991)
53. C.Cimarelli, G.Palmieri, M.Camalli. *Tetrahedron Asymmetry*, **7**, 2099 (1996)
54. G.Bartoli, M.Bosco, C.Cimarelli, G.Guercio, G.Palmieri. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2081 (1993)
55. G.Bartoli, M.Bosco, A.Guerrieri, R.Dalpozzo, A.De Nino, E.Iantorno, G.Palmieri. *Gazz. Chem. Ital.*, **126**, 25 (1996)
56. G.Bartoli, M.Bosco, R.Dalpozzo, A.De Nino, G.Palmieri. *Tetrahedron*, **50**, 9831 (1994)
57. G.Bartoli, M.Bosco, R.Dalpozzo, A.De Nino, E.Iantorno, A.Tagarelli, G.Palmieri. *Tetrahedron*, **52**, 9179 (1996)
58. R.Dalpozzo, A.De Nino, E.Iantorno, G.Bartoli, M.Bosco, L.Sambri. *Tetrahedron*, **53**, 2585 (1997)
59. R.F.Abdulla, R.S.Brinkmeyer. *Tetrahedron*, **35**, 1675 (1979)
60. В.Г.Граник, А.М.Жидкова, Р.Г.Глушков. *Успехи химии*, **46**, 685 (1977)
61. N.Anand, L.Singh. *Tetrahedron*, **44**, 5975 (1988)
62. В.Г.Граник. *Химия гетероциклических соединений*, 762 (1992)
63. H.Meerwein, P.Borner, O.Fuchs, H.J.Sasse, H.Schrodt, J.Sprille. *Chem. Ber.*, **89**, 2060 (1956)
64. W.Kantlehner, P.Speh. *Chem. Ber.*, **105**, 1340 (1972)
65. H.Bredereck, F.Effenberger, H.P.Beyerlin. *Chem. Ber.*, **97**, 3081 (1964)
66. J.Gloede, L.Haase, H.Gross. *Z. Chem.*, **9**, 201 (1969)
67. В.Г.Граник, М.К.Полиевктов, Р.Г.Глушков. *Журн. орг. химии*, **7**, 1431 (1971)
68. В.Г.Граник, Н.Б.Марченко, Л.И.Буданова, В.А.Кузовкин, Т.Ф.Власова, О.С.Анисимова, Р.Г.Глушков. *Журн. орг. химии*, **11**, 1829 (1975)
69. В.Г.Граник, А.К.Шаназаров, Н.П.Соловьева, В.В.Чистяков, И.В.Персианова, Ю.Н.Шейнкер. *Химия гетероциклических соединений*, 1470 (1987)
70. А.К.Шаназаров, Н.П.Соловьева, В.В.Чистяков, Ю.Н.Шейнкер, В.Г.Граник. *Химия гетероциклических соединений*, 1477 (1987)
71. А.К.Шаназаров, Н.П.Соловьева, В.В.Чистяков, В.Г.Граник. *Химия гетероциклических соединений*, 218 (1991)
72. N.Takeuchi, N.Okada, S.Tobinaga. *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 4355 (1983)
73. D.L.Jameson, L.E.Guise. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1999 (1991)
74. T.W.Bell, A.Firestone. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8109 (1986)
75. W.D.Jones Jr., R.A.Schnettler, E.W.Huber. *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 511 (1990)
76. Т.В.Головко, Н.П.Соловьева, Г.А.Богданова, Ю.Н.Шейнкер, В.Г.Граник. *Химия гетероциклических соединений*, 1190 (1991)
77. А.Л.Михальчук, О.В.Гуляевич. *Журн. орг. химии*, **26**, 1804 (1990)
78. А.Л.Михальчук. *Журн. общ. химии*, **61**, 261 (1991)
79. А.Л.Михальчук, О.В.Гуляевич. *Журн. орг. химии*, **31**, 151 (1995)
80. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, В.С.Богданов, А.С.Дворников. *Химия гетероциклических соединений*, 1325 (1988)
81. H.Bredereck, G.Simchen, B.Funke. *Chem. Ber.*, **104**, 2709 (1971)
82. А.К.Шаназаров, В.В.Чистяков, В.Г.Граник. *Химия гетероциклических соединений*, 127 (1986)
83. В.Г.Граник, Н.Б.Марченко, Е.О.Сочнева, Т.Ф.Власова, А.Б.Григорьев, М.К.Полиевктов, Р.Г.Глушков. *Химия гетероциклических соединений*, 1505 (1976)
84. А.с. 176922 СССР; *Бюл. изобрет.*, (24), 26 (1965)
85. E.C.Taylor, J.S.Skotnicki. *Synth. Commun.*, **13**, 1137 (1983)
86. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, Е.П.Прокофьев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 116 (1978)
87. Ю.Л.Сломинский, И.Д.Радченко, С.В.Попов, А.И.Толмачев. *Журн. орг. химии*, **19**, 2134 (1983)
88. T.Guvigny, H.Normant. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 515 (1960)
89. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, Е.П.Прокофьев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2511 (1975)
90. W.Schroth, G.W.Fisher. *Chem. Ber.*, **102**, 575 (1969)
91. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, Е.П.Прокофьев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2008 (1973)
92. А.с. 479758 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 77 (1975)
93. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, Е.П.Прокофьев, В.А.Петухов, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 595 (1976)
94. Ж.А.Красная, Е.П.Прокофьев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1373 (1980)
95. Т.С.Стыщенко. Дис. канд. хим. наук. ИОХ АН СССР, Москва, 1977
96. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 850 (1983)
97. А.С.Татиков. Дис. д-ра хим. наук. ИБХФ РАН, Москва, 1996
98. Л.А.Шведова, А.С.Татиков, В.А.Кузьмин, Ж.А.Красная, А.Р.Беккер. *Докл. АН СССР*, **276**, 654 (1984)
99. Л.А.Шведова, А.С.Татиков, А.П.Дармаян, В.А.Кузьмин, Ж.А.Красная. *Докл. АН СССР*, **276**, 164 (1984)
100. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, Е.П.Прокофьев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 392 (1978)
101. Ю.А.Фанов, Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, В.И.Словецкий, Э.И.Исаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 493 (1989)
102. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, В.С.Богданов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 106 (1988)
103. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, В.С.Богданов, Е.Д.Даева, А.С.Дворников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1075 (1985)
104. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, В.С.Богданов, А.С.Дворников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1323 (1989)
105. Ж.А.Красная, Е.П.Прокофьев, И.П.Яковлев, Е.Д.Лубуж. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2325 (1980)
106. Е.П.Прокофьев, Ж.А.Красная. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2284 (1980)
107. Ж.А.Красная, Е.П.Прокофьев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 123 (1978)
108. Ж.А.Красная, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1064 (1980)
109. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 821 (1987)
110. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, В.С.Богданов, Н.В.Монич, М.М.Кульчицкий, С.В.Пазенок, Л.М.Ягупольский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 636 (1989)
111. Ch.Jutz, R.-M.Warner, A.Kraatz, H.-G.Löbering. *Liebigs Ann. Chem.*, 874 (1975)
112. Ж.А.Красная, В.С.Богданов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2348 (1991)
113. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, Е.П.Прокофьев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1362 (1980)
114. Ж.А.Красная, Т.С.Стыщенко, Б.М.Ужинов, С.А.Крашаков, В.С.Богданов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2084 (1983)

115. А.С.Татиков, В.А.Кузьмин, Ж.А.Красная, Ю.В.Смирнова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1293 (1999)
116. Ж.А.Красная, Т.С.Стыценко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 855 (1983)
117. Z.Arnold, J.Žemlička. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 1302 (1960)
118. C.Jutz, R.M.Wagner. *Angew. Chem.*, **84**, 299 (1972)
119. Ю.Л.Сломинский, И.Д.Радченко. *Укр. хим. журн.*, **43**, 263 (1977)
120. А.И.Павлюченко, Е.И.Ковшев, В.В.Титов. *Химия гетероциклических соединений*, 85 (1981)
121. V.Nair, C.S.Cooper. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3155 (1980)
122. V.Nair, C.S.Cooper. *J. Org. Chem.*, **46**, 4759 (1981)
123. V.Nair, T.S.Jahnke. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3547 (1984)
124. V.Nair, T.S.Jahnke. *Synthesis*, 424 (1984)
125. Ж.А.Красная, Ю.В.Смирнова, А.С.Татиков, В.С.Богданов, Е.В.Никишова, В.Л.Савельев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 537 (1995)
126. Ж.А.Красная, Ю.В.Смирнова, А.С.Татиков, В.А.Кузьмин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1340 (1999)
127. Л.К.Денисов, Б.М.Ужинов. *Химия гетероциклических соединений*, 723 (1981)
128. Б.М.Красовицкий, Г.М.Болошин. *Органические люминофоры*. Химия, Москва, 1984
129. С.Юденфельд. *Флуоресцентный анализ в биологии*. Мир, Москва, 1965

METHODS OF THE SYNTHESIS OF CONJUGATED ω -AMINO KETONES

Yu.V.Smirnova, Zh.A.Krasnaya

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328*

Data on the synthesis of β -enamino ketones, δ -amino dienones, and conjugated ω -amino polyenones of various structures are generalised.

Bibliography — 129 references.

Received 26th September 2000