

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
Государственное научное учреждение  
«Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

УДК 547.442.3:547.594.3: 547.233:547.786.3

ВАСИЛЬЕВА  
НАТАЛЬЯ ГЕНДРИХОВНА

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА  
C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-АЦИЛЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНОВ – КОМПОНЕНТОВ  
КАЙРОМОНОВ *LEPIDOPTERA***

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Минск, 2010

Работа выполнена в Институте биоорганической химии НАН Беларуси

**Научный руководитель:** Лахвич Федор Адамович,  
доктор химических наук, академик НАН  
Беларуси, профессор, директор Института  
биоорганической химии НАН Беларуси

**Официальные оппоненты:** Поткин Владимир Иванович,  
доктор химических наук, член-  
корреспондент, профессор, заведующий  
отделом органической химии Института  
физико-органической химии НАН Беларуси

Ольховик Вячеслав Константинович,  
кандидат химических наук, заместитель  
директора по научной работе Института  
химии новых материалов НАН Беларуси

**Оппонирующая организация:** УО «Белорусский государственный  
университет»

**Защита состоится** «21» сентября 2010 г. в «10.00» часов на заседании  
Совета по защите диссертаций Д 01.21.01 в Институте биоорганической  
химии НАН Беларуси по адресу: 220141, г. Минск, ул. акад.  
В.Ф. Купревича, 5/2 в зале заседаний Ученого Совета, e-mail:  
[babitskaya@iboch.bas-net.by](mailto:babitskaya@iboch.bas-net.by), тел. (017)267-85-53.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке  
им. Я. Коласа НАН Беларуси.

Автореферат разослан «20» июля 2010 г.

Ученый секретарь  
Совета по защите диссертаций Д 01.21.01,  
кандидат химических наук

Бабицкая С.В.

## ВВЕДЕНИЕ

Химический синтез природных биологически активных веществ и их аналогов является важной задачей современной органической и биоорганической химии. С ним тесно связаны проблемы создания новых лекарственных препаратов, химических средств защиты и регуляции роста растений и животных. Значительное применение в органическом синтезе, в том числе для получения биологически активных веществ, находят производные 2-ацилциклоалкан-1,3-дионов. Это обусловлено тем, что соединения такого типа широко представлены среди природных физиологически активных веществ, продуцируемых растениями, микроорганизмами, насекомыми, и обладают богатыми синтетическими возможностями благодаря полифункциональной  $\beta,\beta'$ -трикарбонильной системе.

Уникальную группу природных аттрактивных веществ насекомых представляют выделенные из экстрактов мандибулярных желез огневки мельничной и других видов *Lepidoptera* гидроксिलированные и негидроксилированные 2-ацилциклогексан-1,3-дионы, отличающиеся длиной и насыщенностью боковой ацильной цепи. Эти соединения оказывают влияние на плотность популяции насекомых *Lepidoptera* (вредителей продовольственных запасов) посредством воздействия как на сами личинки, так и на процесс откладывания яиц на стадии имаго, а также привлекая паразитов и хищников (кайромонная активность). Уникальность указанной группы природных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов заключается в том, что большинство из известных к настоящему времени аттрактивных веществ (более 200) представляют собой длинноцепочечные спирты, альдегиды, эпоксиды, ацетаты и другие производные с различной степенью разветвления, насыщенности основной углеродной цепи молекул. Поэтому синтез и исследование циклических  $\beta,\beta'$ -трикарбонильных соединений и их производных с различной структурой как циклической части молекулы, так и боковой ацильной цепи является актуальной научной и практической задачей.

Настоящая работа посвящена синтезу, структурной модификации и изучению свойств  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  - 2-ацилциклогексан-1,3-дионов, являющихся компонентами кайромонных некоторых видов *Lepidoptera* – вредителей запасов, с использованием разработанных в Институте биоорганической химии НАН Беларуси эффективных методов получения и трансформации циклических  $\beta,\beta'$ -трикетонов.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.** Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках Государственной программы «Химические средства защиты растений (Пестициды) на 2003-2006 г.г. и

последующие годы», задание 2.9 «Разработать отечественную технологию получения (ресинтез) эффективного полового феромона яблонной плодовой гнили – аналога кодлемона и его препаративной формы», № госрегистрации 20042904; ГПОФИ «Биорациональные пестициды, 2004-2008 гг.», задание 2.04 «Синтез модифицированных в боковой цепи и циклической части производных 2-ацилциклогексан-1,3-диононов в качестве новых феромонов (кайромонов) насекомых», № госрегистрации 20055806; аспирантского гранта «Синтез 5,5-диметильных аналогов кайромонов насекомых – вредителей запасов» (01.01.06-31.12.06).

**Цель исследования:** осуществить синтез выделенных из некоторых видов *Lepidoptera* C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-ацилциклогексан-1,3-диононов и их аналогов как по циклической части молекулы, так и по боковой ацильной цепи и исследовать их химические и биологические свойства.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- осуществить синтез ряда как ранее известных, так и новых 2-ацилциклогексан-1,3-диононов с различной длиной и степенью ненасыщенности боковой ацильной цепи;
- изучить варианты структурной модификации полученных β,β'-трикарбонильных соединений как по циклической части молекул, так и по боковой ацильной цепи.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Получение природных C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-ацилциклогексан-1,3-диононов и их структурных аналогов через O-C-изомеризацию соответствующих енолацилатов циклогексан-1,3-диононов.
2. Синтез региоизомерных эндо- и экзо-циклических енаминодикетонных и этокси(аллилокси)иминов природных C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-ацилциклогексан-1,3-диононов и их аналогов.
3. Метод получения бис-(2-ацилциклогексан-1,3-диононов) – новой группы циклических β-поликарбонильных соединений, и иминопроводных на их основе.
4. Синтез 2-алканоил-4-гидроксициклогексан-1,3-диононов и 3-алканоил-6,6-диметилциклогексан-1,2,4-триононов на основе изоксазольного подхода.
5. Структурная модификация боковой цепи 2-ацилциклогексан-1,3-диононов с терминальной двойной связью с использованием нитрилоксидного подхода.

**Личный вклад соискателя** заключается в планировании исследований, выполнении экспериментальной части работы, обсуждении и интерпретации полученных результатов, анализе литературных данных. На стадиях постановки задач исследования, планирования работы, критического обсуждения полученных результатов, подготовки материалов для научных публикаций, а также оформления диссертации соискатель пользовался консультативной помощью научного руководителя академика, д.х.н., профессора Ф.А. Лахвича и заведующего лабораторией испытаний пестицидов, к.х.н. И.И. Петрусевича.

**Апробация результатов диссертации.** Материалы диссертационной работы были представлены на Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке - 2004» (Минск, 2004), Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке - 2005» (Минск, 2005), на II Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» (Минск, 2006), Международном симпозиуме «Advanced Science in Organic Chemistry» (Крым, Судак, 2006), Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2006» (Минск, 2006) и «Молодежь в науке - 2007» (Минск, 2007), III Международной конференции «Химия, структура и функция биомолекул» (Минск, 2008).

**Опубликованность результатов диссертации.** Материалы диссертации отражены в 14 научных работах, включающих 10 статей в рецензируемых научных журналах, 1 статью в сборнике научных статей и тезисы 4 докладов в сборниках материалов международных конференций. Общее количество опубликованных страниц 80 (5.5 авторских листов).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, трех глав основной части, заключения, библиографического списка и приложений. Глава 1 посвящена анализу данных литературы по синтезу и свойствам 2-ацилциклогексан-1,3-дионов. Во второй главе представлены результаты и обсуждение собственных исследований. Глава 3 содержит описание методик проведения экспериментов, выделения и анализа синтезированных веществ. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 1 рисунок на 1 странице, 3 таблицы на 1 странице и 62 схемы на 16 страницах. Библиографический список состоит из списка источников, который включает 223 наименования на 17 страницах и списка публикаций соискателя (14 наименований на 2 страницах). Приложения занимают 7 страниц, в которых приведены акты изучения биологической активности некоторых из синтезированных соединений, а также удостоверения о регистрации препаратов, в разработке которых принимала участие соискатель.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Институт биоорганической химии НАН Беларуси является ведущим научным центром, где проводятся систематические исследования по химии циклических β-ди- и β-трикарбонильных соединений и их применению в дизайне-синтезе биомолекул различных классов, в том числе природных соединений и их аналогов.

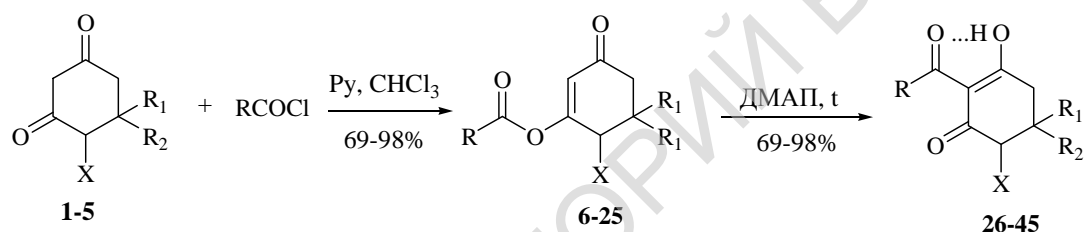
В диссертационной работе синтезированы 2-ацилциклогексан-1,3-дионы, содержащие в качестве бокового ацильного фрагмента остаток длинноцепочечных жирных кислот с четным ( $C_{12}$ - $C_{18}$ ) (природные кислоты) и нечетным ( $C_{11}$ ) количеством атомов углерода в цепи, с различным числом и конфигурацией двойных связей, а также изучены различные варианты их избирательной модификации.

## 1 Синтез 2-алканоил(алкеноил)циклогексан-1,3-дионов

С целью расширения набора указанного класса соединений, а также их дальнейшей модификации в качестве исходных ацилирующих агентов для получения целевых 2-ацилциклогексан-1,3-дионов использованы ундеценовая, линоленовая, рицинолевая (12-окси-9-октадеценовая), додекановая, тетра-, гекса-, октадекановая кислоты, а в качестве 1,3-дикетонного компонента – циклогексан-1,3-дион; 5-метил-, 5,5-диметил-, 5-(4-метоксифенил)-, 5,5-диметил-4-карбметоксициклогексан-1,3-дионы.

Синтез  $\beta,\beta'$ -трикетонов **26-45** осуществлен по разработанному в лаборатории химии простагландинов методу, который включает превращение дикетонов **1-5** в их моноенолацилаты **6-25** и последующую О-С-изомеризацию.

Необходимые для синтеза енолацилатов **6-25** хлорангидриды кислот получены взаимодействием соответствующей кислоты с избытком хлористого тионила, последующая реакция которых и дикетонов **1-5** в хлороформе в присутствии незначительного избытка пиридина приводит к 3-ацилоксициклогексен-2-онам-1 **6-25** с выходом 69-98 %.



$R_1=R_2=X=H$  (**1**);  $R_1=X=H, R_2=CH_3$  (**2**);  $X=H, R_1=R_2=CH_3$  (**3**);  $X=CO_2CH_3, R_1=R_2=CH_3$  (**4**);  
 $X=H, R_1=H, R_2=C_6H_4OCH_3$  (**5**);

$R=$   $CH_3, R_1=R_2=X=H$  (**6, 26**);  $R=$   $CH_3, R_1=CH_3, R_2=X=H$  (**7, 27**);

$R=$   $CH_3, R_1=R_2=CH_3, X=H$  (**8, 28**);  $R=$   $CH_3, R_1=R_2=CH_3, X=CO_2CH_3$  (**9, 29**);

$R=$   $CH_3, R_1=R_2=X=H$  (**10, 30**);  $R=$   $CH_3, R_1=R_2=CH_3,$

$R=$   $=CH_2, R_1=R_2=X=H$  (**12, 32**);  $R=$   $=CH_2, R_1=R_2=CH_3, X=H$  (**13, 33**);  $X=H$  (**11, 31**);

$R=$   $=CH_2, R_1=CH_3, R_2=X=H$  (**14, 34**);  $R=$   $=CH_2, R_1=R_2=CH_3, X=CO_2CH_3$  (**15, 35**);

$R=C_{11}H_{23}, X=H, R_1=H, R_2=C_6H_4OCH_3$  (**16, 36**);  $R=C_{13}H_{27}, X=H, R_1=H, R_2=C_6H_4OCH_3$  (**17, 37**);

$R=C_{15}H_{31}, X=H, R_1=H, R_2=C_6H_4OCH_3$  (**18, 38**);  $R=C_{17}H_{35}, X=H, R_1=H, R_2=C_6H_4OCH_3$  (**19, 39**);

$R=C_{11}H_{23}, X=H, R_1=R_2=CH_3$  (**20, 40**);  $R=C_{13}H_{27}, X=H, R_1=R_2=CH_3$  (**21, 41**);  $R=C_{15}H_{31}, X=H, R_1=R_2=CH_3$  (**22, 42**);

$R=C_{17}H_{35}, X=H, R_1=R_2=CH_3$  (**23, 43**);  $R=C_{11}H_{23}, X=H, R_1=R_2=H$  (**24, 44**);  $R=CH_3, X=H, R_1=R_2=CH_3$  (**25, 45**)

Данные ИК- и ЯМР  $^1H$  спектров подтверждают структуру синтезированных енолацилатов **6-25**. Так, в спектрах ЯМР  $^1H$  О-ацилпроизводных циклогексан-1,3-дионов **6-25** присутствуют сигналы винильного протона циклогексенонового фрагмента в области 5.88 м.д. в виде синглета. При использовании в качестве исходного  $\beta$ -дикетона несимметричного 4-метоксикарбонилдимедона **4** образуется смесь региоизомерных енолацилатов **9, 15**, соответствующих ацилированию двух енольных форм исходного  $\beta$ -дикетона. О количественном соотношении образующихся изомеров можно судить, сравнивая интегральные интенсивности сигналов винильных протонов в спектрах енолацилатов **9, 15** (1:0.75). Так как в результате О-С-

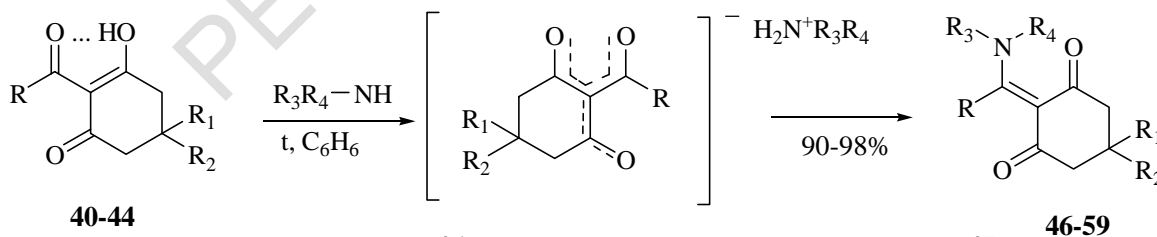
изомеризации соединений **9**, **15** образуются одинаковые трикетоны **29**, **35**, то для препаративных целей разделение енолацилатов не требуется.

В ИК-спектрах всех О-ацилпроизводных циклогексан-1,3-дионов **6-25** содержатся полосы поглощения сложноэфирной ( $1765\text{ см}^{-1}$ ) и сопряженной ( $1680\text{ см}^{-1}$ ) карбонильных групп, а также С-О-С связи ( $1120\text{ см}^{-1}$ ), что согласуется с литературными данными для подобных соединений.

О-С-Изомеризацией енолацилатов **6-25** в присутствии диметиламинопиридина в среде бензола при кипячении синтезированы с высокими выходами  $\beta,\beta'$ -трикетоны **26-45**. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **26-45** отсутствует сигнал винильного протона в области 5.88 м.д., характерный для енолацилатов **6-25**, а также наблюдается сигнал енольного протона в виде четкого синглета в области 18.25-18.30 м.д. Сигналы остальных структурных фрагментов наблюдаются в ожидаемых областях. В ИК-спектрах присутствуют характерные для всех  $\beta,\beta'$ -трикарбонильных соединений полосы поглощения:  $1570\text{ см}^{-1}$  (поглощение карбонильной группы, включенной в хелатированно-сопряженную систему),  $1675\text{ см}^{-1}$  (свободный сопряженный карбонил).

## 2 Синтез енаминопроизводных 2-алканойлциклогексан-1,3-дионов по боковой ацильной цепи

Синтез енаминопроизводных 2-ацилциклоалкан-1,3-дионов представляет большой научный и практический интерес, так как известно, что разработанные в последние годы рядом фирм современные высокоэффективные гербицидные препараты (набу, грасп, циклосидим и др.), являются енамино (имино) производными циклогексановых  $\beta,\beta'$ -трикетонов. В связи с этим нами впервые осуществлен синтез енаминопроизводных длинноцепочечных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов ряда природных соединений указанного класса либо их аналогов по боковой ацильной цепи.



$\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{-R}_4=(\text{CH}_2)_5$  (**46**);  $\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{-R}_4=(\text{CH}_2)_4$  (**47**);  
 $\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{H}$ ,  $\text{R}_4=\text{Ph}$  (**48**);  $\text{R}=\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{-R}_4=(\text{CH}_2)_5$  (**49**);  
 $\text{R}=\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{-R}_4=(\text{CH}_2)_4$  (**50**);  $\text{R}=\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{H}$ ,  $\text{R}_4=\text{Ph}$  (**51**);  
 $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{-R}_4=(\text{CH}_2)_5$  (**52**);  $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3\text{-R}_4=(\text{CH}_2)_4$  (**53**);  
 $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{H}$ ,  $\text{R}_4=\text{Ph}$  (**54**);  $\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$ ,  $\text{R}_3=\text{H}$ ,  $\text{R}_4=\text{Ph}$  (**55**);  
 $\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$  (**56**);  $\text{R}=\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$  (**57**);  
 $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$  (**58**);  $\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$  (**59**)

Существующие в енольной форме 2-ацилциклогексан-1,3-дионы вступают в реакцию с аммиаком, первичными и вторичными аминами региоизбирательно по кетогруппе боковой цепи, давая соответствующие винилоговые амиды. Так, взаимодействием соединений **40-44** с аммиаком, циклическими (пирролидином,

пиперидином) и ароматическими (анилином) аминами были получены с высокими выходами первичные **56-59**, вторичные **48, 51, 54, 55** и третичные **46, 47, 49, 50, 52, 53** енаминодикетоны через стадию образования аммониевых солей.

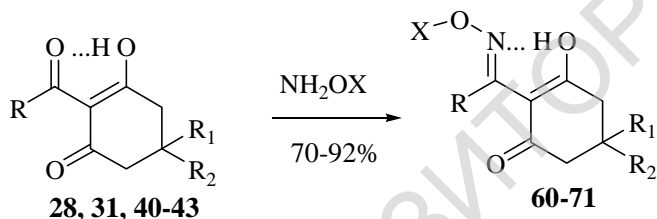
Строение синтезированных енаминодикетонов **46-59** следует из метода их синтеза и совокупности спектральных данных. В частности, в их ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах присутствуют сигналы протонов енаминного фрагмента.

ИК-спектры соединений **46-59** содержат три характеристические полосы поглощения, соответствующие сопряженной двойной связи в области  $1560\text{ см}^{-1}$  и сопряженным карбонильным группам при  $1580-1590, 1650-1675\text{ см}^{-1}$ .

### 3 Синтез этилокси- и аллилоксииминов 2-ацилциклогексан-1,3-дионов

Так как многие гербицидные препараты являются алкоксииминами, нами осуществлен синтез ранее не описанных аллилокси- и этоксииминов **60-71** на основе  $\text{C}_{12}, \text{C}_{14}, \text{C}_{16}, \text{C}_{18}$ -2-ацилциклогексан-1,3-дионов **28, 31, 40-43**.

Синтез основан на реакции  $\beta, \beta'$ -трикетонов **28, 31, 40-43** с аллилоксиамином (этоксиамином) в среде бензола при комнатной температуре. В результате получены с высокими выходами (до 92%) 2-(1-этокси(аллилокси)иминоалкил)циклогексан-1,3-дионы **60-71**.



$\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}, \text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$  (**60**);  $\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$  (**61**);  
 $\text{R}=\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$  (**62**);  $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$  (**63**);  
 $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{29}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$  (**64**);  $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$  (**65**);  
 $\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}, \text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**66**);  $\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**67**);  
 $\text{R}=\text{C}_{15}\text{H}_{31}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**68**);  $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**69**);  
 $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{29}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**70**);  $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}, \text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{X}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**71**)

ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  спектральные данные полученных соединений **60-71** позволили приписать им иминоенольную форму. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , кроме сигналов метиленовых и 5,5-диметильных протонов циклогексанового фрагмента, а также алкильного остатка в ожидаемых областях, наблюдаются сигналы протонов фрагмента аллилоксиимины или этоксиимины.

В ИК-спектрах этокси(аллилокси)иминоалкил)циклогексан-1,3-дионы **60-71** присутствуют полосы поглощения: сопряженной карбонильной группы –  $1660-1720\text{ см}^{-1}$ , сопряженной двойной  $\text{C}=\text{C}$  связи –  $1600-1620\text{ см}^{-1}$ , хелатированной  $\text{C}=\text{N}$  связи –  $1470-1540\text{ см}^{-1}$ .

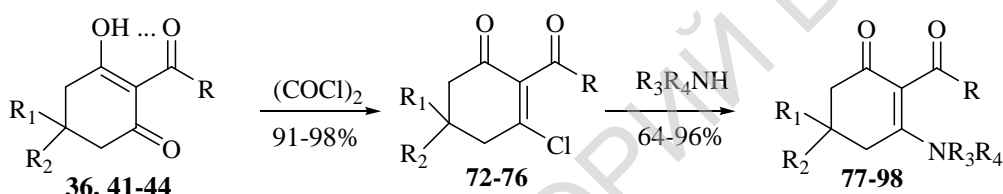


#### 4 Синтез 3-амино-2-ацилциклогексен-2-онов

Для поиска новых соединений, обладающих пестицидными свойствами, осуществлена региоизбирательная модификация в ряду длинноцепочечных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов **36**, **41-44** с вовлечением в реакцию с аминами одной из *эндо*-циклических кетогрупп.

Взаимодействие енольных производных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов (енолэфиров и винилоговых хлорангидридов) и самих  $\beta,\beta'$ -трикетонов с N-нуклеофилами приводит к региоизомерным продуктам. Так, в случае енольных производных происходит реакция винилогового нуклеофильного замещения с образованием производных по *эндо*-циклической карбонильной группе, в то время как у  $\beta,\beta'$ -трикетонов превращение протекает по *экзо*-циклическому карбонилу.

Хлорвинилдикетоны **72-76** получены из соответствующих  $\beta,\beta'$ -трикетонов **36**, **41-44** по описанному ранее А.А. Ахремом с сотрудниками методу для 2-ацетилциклогексан-1,3-дионов. Так, обработкой соединений **36**, **41-44** избытком оксалила хлористого получены винилоговые хлорангидриды **72-76** с высокими выходами (91-98%).



$\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (**72**);  $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (**73**);  $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (**74**);  
 $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  (**75**);  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**76**);  $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  
 $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$  (**77**);  $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$  (**78**);  $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  
 $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$  (**79**);  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$  (**80**);  $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  
 $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2\text{-}$  (**81**);  $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2\text{-}$  (**82**);  $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{31}$ ,  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2\text{-}$  (**83**);  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2\text{-}$  (**84**);  
 $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$  (**85**);  $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$  (**86**);  
 $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$  (**87**);  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$  (**88**);  
 $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$  (**89**);  $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$  (**90**);  
 $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$  (**91**);  $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$  (**92**);  
 $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$  (**93**);  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$  (**94**);  
 $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**95**);  $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**96**);  
 $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**97**);  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$ ,  $\text{R}_4 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**98**)

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных хлорвинилдикетонов **72-76** отсутствуют сигналы енольного протона в области 18.25-18.3 м.д., а в ИК-спектрах – полосы поглощения в области  $1570\text{ см}^{-1}$  (поглощение  $\text{C}=\text{O}$ , включенной в хелатированно-сопряженную систему).

В результате реакции хлорвинилидикетонов **72-76** с аминами (пиперидином, пирролидином, морфолином, бензиламином и анилином) в среде бензола образуются енаминодикетоны **77-98**. Структуры полученных енаминов **77-98** подтверждены анализом данных ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, а также сравнением их с данными для подобных соединений, описанных в литературе. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  енаминодикетонов **77-98**, кроме сигналов протонов циклогексенового фрагмента и боковой ацильной цепи в ожидаемых областях, присутствуют сигналы протонов

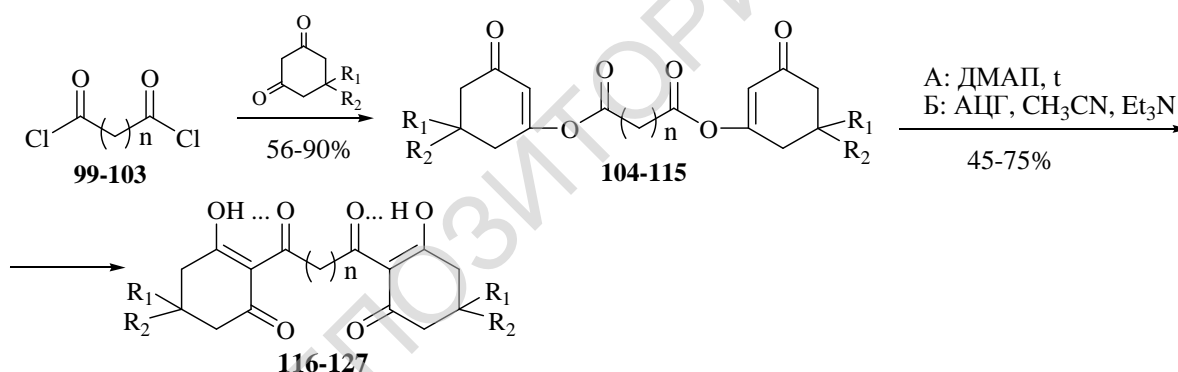
аминного остатка.

В ИК-спектрах енаминопроизводных **77-98** наблюдаются характеристические частоты в области  $1430-1640\text{ см}^{-1}$ , соответствующие сопряженным карбонильным группам цикла ( $1620-1640\text{ см}^{-1}$ ) и боковой цепи ( $1520-1600\text{ см}^{-1}$ ), двойной связи ( $1430-1480\text{ см}^{-1}$ ).

## 5 Синтез бис(2-ацилциклогексан-1,3-дионов) – новой группы $\beta$ -поликарбонильных соединений

Для получения новых типов 2-ацилциклогексан-1,3-дионов и конструирования на их основе биологически активных молекул, в том числе лекарственных и агрохимических препаратов, где в одной молекуле объединены два фармакофорные  $\beta, \beta'$ -трикарбонильные фрагменты, нами предпринят синтез соединений **116-127**, сведений о получении которых в литературных источниках и патентах нами не обнаружено.

Поэтому мы исследовали применимость разработанного метода синтеза 2-ацилциклогексан-1,3-дионов через стадии получения соответствующих енолацилатов 1,3-дикетонных и их последующую О-С-изомеризацию для случая енольных эфиров двухосновных карбоновых кислот, которые ранее не были описаны.



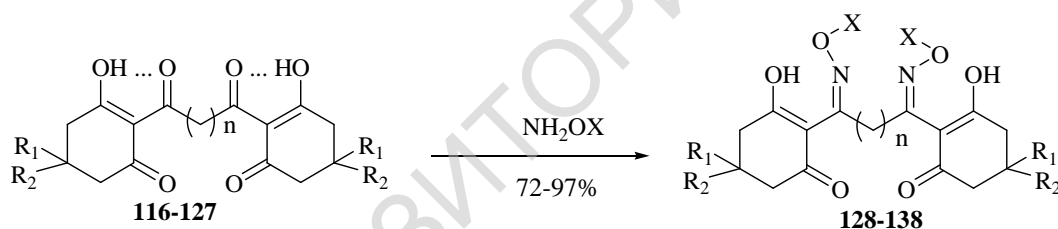
$n=2$  (**99**);  $n=4$  (**100**);  $n=5$  (**101**);  $n=7$  (**102**);  $n=8$  (**103**);  $n=2$ ,  $R_1=R_2=\text{CH}_3$  (**104**, **116**);  $n=4$ ,  $R_1=R_2=\text{CH}_3$  (**105**, **117**);  $n=5$ ,  $R_1=R_2=\text{CH}_3$  (**106**, **118**);  $n=7$ ,  $R_1=R_2=\text{CH}_3$  (**107**, **119**);  $n=8$ ,  $R_1=R_2=\text{CH}_3$  (**108**, **120**);  $n=4$ ,  $R_1=R_2=\text{H}$  (**109**, **121**);  $n=5$ ,  $R_1=R_2=\text{H}$  (**110**, **122**);  $n=2$ ,  $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**111**, **123**);  $n=4$ ,  $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  (**112**, **124**);  $n=5$ ,  $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**113**, **125**);  $n=7$ ,  $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**114**, **126**);  $n=8$ ,  $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=4\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  (**115**, **127**)

Оказалось, что при взаимодействии эквимольных количеств 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионона и пиридина с небольшим избытком соответствующего дихлорангидрида кислоты **99-103** в среде абсолютного хлороформа получаются бис(3-оксо-1-циклогексенил)алканоаты **104-115** с выходами 56-90%. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **104-115** содержат полный набор сигналов метильных, метиленовых и метиновых протонов в ожидаемых областях. Сигнал двух винильных протонов циклогексеноновых фрагментов расположен в области (5.9 м.д.) в виде синглета. ИК-спектры синтезированных енолацилатов **104-115** содержат интенсивные полосы поглощения сопряженных ( $1690\text{ см}^{-1}$ ) и сложноэфирных ( $1735\text{ см}^{-1}$ ) карбонильных групп, а также полосу поглощения эфирных С-О-С связей ( $1120\text{ см}^{-1}$ ).

О-С-изомеризация енолацилатов **104-115** в целевые бис-β-трикарбонильные соединения **116-127** осуществлена при их кипячении в бензоле в присутствии 4-диметиламинопиридина или при комнатной температуре в растворе ацетонитрила в присутствии триэтиламина и ацетонциангидрина. Установлено, что в первом случае происходит частичное осмоление реакционной смеси и выходы конечных бис(2,6-диоксоциклогексил)алкандионов **116-127** ниже, чем во втором случае.

Структура синтезированных соединений **116-127** подтверждается сравнением данных их ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н спектров с аналогичными данными для большого ряда описанных ранее 2-ацилциклогексан-1,3-дионов. Характерные интенсивные полосы поглощения в области 1560 и 1670 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах **116-127** свидетельствуют о наличии в их структуре хелатированных и сопряженных карбонильных групп. Эти данные, наряду с наличием сигнала енольных протонов гидроксильных групп в области 17.74-18.28 м.д., указывают на существование образовавшихся β,β'-трикарбонильных соединений, по-видимому, по циклической кетогруппе в енольной форме с прочными внутримолекулярными водородными связями.

Нами также осуществлен синтез иминоэфиров **128-138** 1,4-бис(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексил)алкандионов **116-127** путем их реакции с этилоксиамином и аллилоксиамином. ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н спектральные данные полученных соединений позволили нам приписать им иминоенольную форму.



n=2, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**128**); n=2, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**129**); n=4, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**130**);  
 n=4, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**131**); n=5, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**132**); n=5, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**133**);  
 n=7, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**134**); n=7, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**135**); n=8, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**136**);  
 n=8, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (**137**); n=4, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**138**)

Так, в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н алкоксииминов **128-138**, кроме сигналов протонов метиленовых и гемдиметильных групп циклогексановых фрагментов, а также алкильного остатка в ожидаемых областях, присутствуют сигналы протонов фрагментов аллилоксиимина или этоксиимина. Сигнал енольных протонов, по сравнению с исходными бис(β,β'-трикетонами) **116-127**, смещается в более сильную область 14.9 м.д. и проявляется в виде уширенного синглета.

В ИК-спектрах этилоксииминов и аллилоксииминов **128-138** присутствуют полосы поглощения сопряженных карбонильных групп (1650-1665 см<sup>-1</sup>), сопряженных двойных C=C (1600-1620 см<sup>-1</sup>) и хелатированных C=N связей (1470-1540 см<sup>-1</sup>).

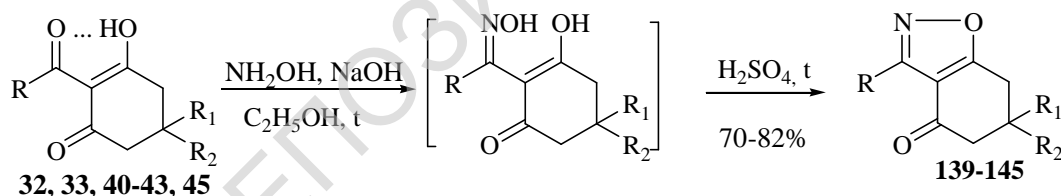
## 6 Модификация 2-ацилциклогексан-1,3-дионов через производные изоксазола

К известным свойствам циклогексановых  $\beta, \beta'$ -трикетонов относится легкость образования конденсированных изоксазолов при их взаимодействии с гидросиламином. Устойчивость изоксазольного цикла в условиях многих химических реакций дает возможность проводить модификацию в других частях молекулы. Реализация скрытой полифункциональности изоксазольного ядра, легко осуществляемая путем раскрытия гетероцикла в условиях каталитического гидрирования и последующего омыления полученных енаминопроизводных приводит к получению модифицированных исходных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов.

### 6.1 Синтез конденсированных циклогексаноизоксазолонов реакцией 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с гидросиламином

Нами осуществлен синтез ряда новых конденсированных изоксазолонов **139-145** в результате взаимодействия  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацилциклогексан-1,3-дионов **32, 33, 40-43, 45** с небольшим избытком гидросиламина в водноспиртовом растворе и последующего подкисления для циклизации промежуточно образующего оксима.

Структура полученных соединений **139-145** подтверждается данными ИК- и ЯМР  $^1H$  спектроскопии, а также элементным анализом. Так, в спектрах ЯМР  $^1H$  отсутствует сигнал енольного протона исходных циклических  $\beta, \beta'$ -трикетонов, присутствуют сигналы протонов бокового алкильного фрагмента, а также циклических и 5,5-диметильных протонов (в случае димедоновых производных).



$R = C_{10}H_{19}$ ,  $R_1=R_2=CH_3$  (**139**);  $R = C_{10}H_{19}$ ,  $R_1=R_2=H$  (**140**);  $R = C_{11}H_{23}$ ,  $R_1=R_2=CH_3$  (**141**);  
 $R = C_{13}H_{27}$ ,  $R_1=R_2=CH_3$  (**142**);  $R = C_{15}H_{31}$ ,  $R_1=R_2=CH_3$  (**143**);  $R = C_{17}H_{35}$ ,  $R_1=R_2=CH_3$  (**144**);  
 $R=R_1=R_2=CH_3$  (**145**)

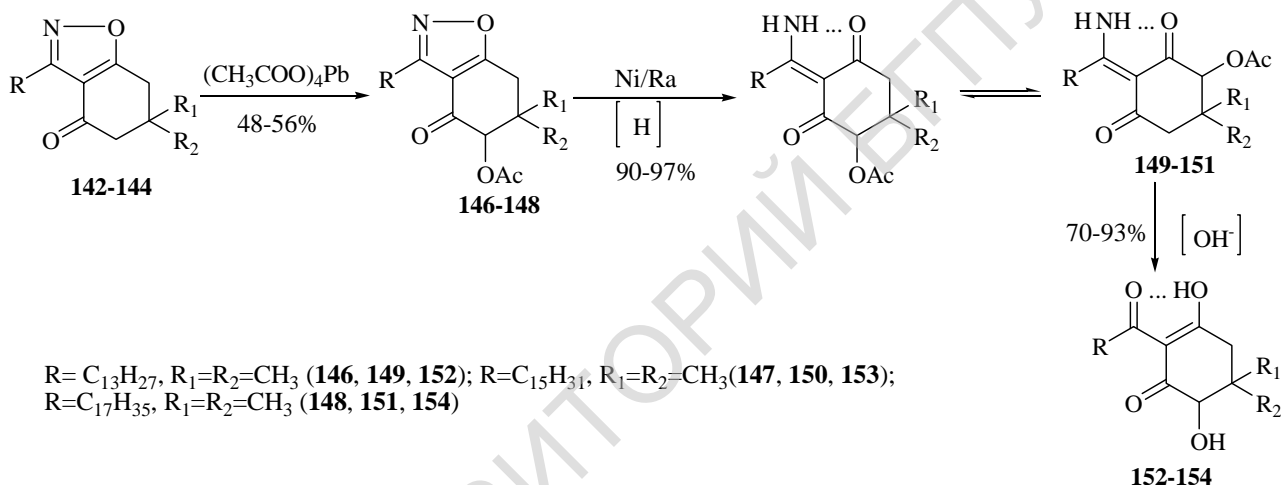
В ИК-спектрах синтезированных циклогексаноизоксазолонов **139-145** наблюдается четко выраженная узкая полоса поглощения сопряженной карбонильной группы ( $1670-1685\text{ см}^{-1}$ ), что подтверждает протекание циклизации образующихся оксимов в гетероциклическую структуру.

### 6.2 Синтез 2-алканоил-4-гидроксициклогексан-1,3-дионов

Среди природных биологически активных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов, выделенных из некоторых вилов *Lepidoptera* и *Hemiptera*, а также из растений представляют значительный интерес соединения, содержащие гидроксильную группу в циклическом фрагменте молекулы. Однако химический синтез подобных

соединений представляет непростую задачу. На примерах описанных выше изоксазолонов проведена серия экспериментов по введению ОН-группы в циклогексановый фрагмент. Так, при кипячении конденсированных циклогексаноизоксазолов **142-144** в ледяной уксусной кислоте с трехкратным избытком тетраацетата свинца нами получены их 5-ацетоксипроизводные **146-148** с выходом 48-56%.

Подтверждением структуры синтезированных соединений **146-148** служит присутствие в их спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигналов трехпротонного (2.30 м.д.) и однопротонного (5.35 м.д.) синглетов. Первый соответствует трем протонам ацетоксигруппы, второй – метиновому протону при атоме углерода С-5 циклогексанового фрагмента конденсированных изоксазолов. В ИК-спектрах обсуждаемых соединений присутствует интенсивная полоса поглощения сложноэфирной карбонильной группы при 1740-1760  $\text{см}^{-1}$ .



Гидрированием ацетоксиизоксазолов **146-148** в растворе абсолютного спирта в присутствии никеля Ренея получены енаминодикетоны **149-151** с выходом 90-97%. ЯМР  $^1\text{H}$  спектральные данные подтверждают существование соединений **149-151** в виде двух хелатированных форм (соотношение таутомерных форм составляет 67%:33%). Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  енаминодикетонов **149-151** присутствуют сигналы в виде уширенных синглетов свободного (6.28-6.39 м.д.) и хелатированного (11.95-12.33 м.д.) протонов аминогруппы, связанной водородной связью с карбонильной группой цикла. ИК-спектры содержат полосы поглощения NH- (3260-3280  $\text{см}^{-1}$ ) и сложноэфирной (1735-1745  $\text{см}^{-1}$ ) связей.

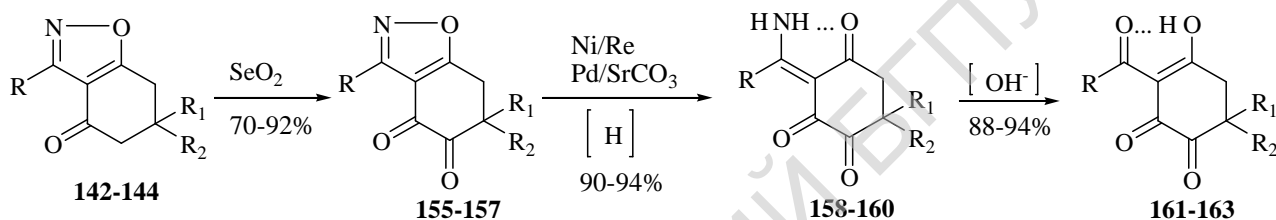
В результате гидролиза соединений **149-151** образуются 2-алканоил-4-гидрокси-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионы **152-154**. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений **152-154** присутствует сигнал гидроксигруппы в виде уширенного синглета в области 3.9. м.д., а также сигнал метинового протона при 4.0 м.д. (в положении 4). Наличие лишь одного сигнала енольного протона в виде синглета в области 18.00 м.д. говорит о существовании одного кето-енольного таутомера, что наблюдается и в случае родственных природных 2-ацил-4-гидроксициклогексан-1,3-дионов.

### 6.3 Синтез 3-алканоил-6,6-диметилциклогексан-1,2,4-трионов

Целью данной части исследований являлось получение производных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с дополнительной карбонильной группой в циклогексановом фрагменте молекул.

Было найдено, что в результате кипячения конденсированных циклогексаноизоксазолов **142-144** с  $\text{SeO}_2$  в уксусной кислоте с хорошими выходами получают 4,5-дикетоизоксазолы **155-157**.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений **155-157** присутствует сигнал (при 2.4 м.д.) лишь двух метиленовых протонов циклогексанового фрагмента, что подтверждает замещение двух других метиленовых протонов в исходных изоксазолах **142-144**. В ИК-спектрах **155-157**, в отличие от исходных **142-144**, в области  $1735\text{-}1740\text{ см}^{-1}$  присутствует полоса поглощения, которая свидетельствует о наличии дополнительной карбонильной группы.



$\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (**155**, **158**, **161**);  $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (**156**, **159**, **162**);  
 $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (**157**, **160**, **163**)

Восстановительное расщепление дикетоизоксазолов **155-157** водородом проводилось в присутствии в качестве катализаторов 30%  $\text{Pd/SrCO}_3$  или никеля Ренея. Хорошие результаты получены в обоих случаях, однако в присутствии никеля Ренея в среде абсолютного этилового спирта сокращается время реакции и повышаются выходы енаминотрикетонов **158-160**.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **158-160**, кроме сигналов бокового ацильного фрагмента и циклогексановой части молекулы в ожидаемых областях, присутствуют характерные сигналы свободного (7.64 м.д.) и хелатированного (12.34 м.д.) протонов  $\text{NH}_2$ -группы. В ИК-спектрах соединений **158-160** в области  $1590\text{ см}^{-1}$  присутствует полоса поглощения карбонильной группы, связанной внутримолекулярной водородной связью с водородом аминогруппы, при  $1680$  и  $1725\text{ см}^{-1}$  находятся полосы поглощения двух других карбонильных групп (сопряженной и несопряженной), при  $3280\text{ см}^{-1}$  – полоса поглощения  $\text{NH}_2$ -группы.

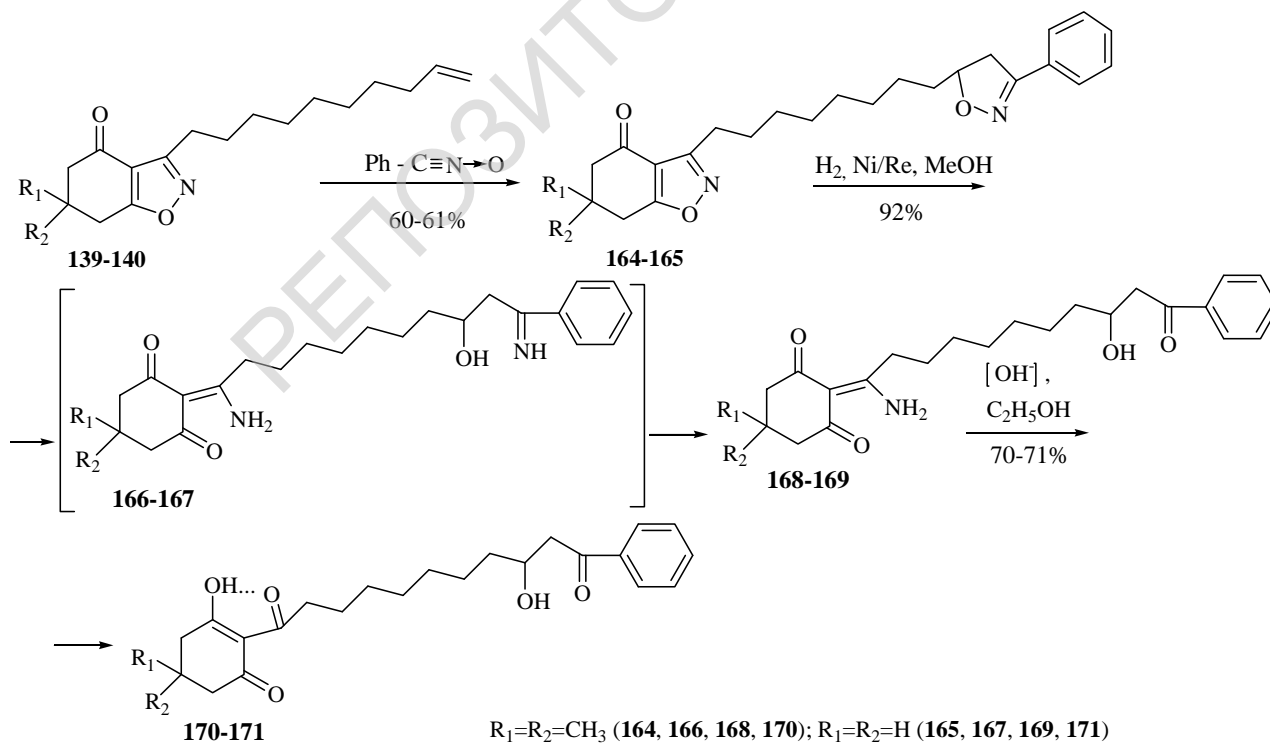
Полученные в результате раскрытия изоксазольного цикла енаминотрикетоны **158-160** были превращены в тетракетоны **161-163** при кипячении их с небольшим избытком гидроксида натрия в водноспиртовом растворе. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах синтезированных тетракетонов **161-163**, кроме сигналов протонов бокового ацильного фрагмента, геминальных диметильных групп и двух протонов метиленовых групп циклогексанового фрагмента в ожидаемых областях, присутствует сигнал енольного протона около 18.2 м.д. в виде синглета, что подтверждает существование 3-алканоил-

6,6-диметилциклогексан-1,2,4-трионов **161-163** в енольной форме с прочной внутримолекулярной водородной связью. ИК-спектры синтезированных тетракетонов **161-163**, в отличие от ИК-спектров исходных  $\beta,\beta'$ -трикетонов, содержат полосу поглощения введенной в их структуру кетогруппы в области  $1720\text{ см}^{-1}$ .

#### 6.4 Нитрилоксидный подход к конструированию и модификации боковой цепи 2-ацилциклогексан-1,3-дионов

В данном подразделе осуществлена схема синтеза, в результате которой удалось удлинить боковую ацильную цепь с терминальной двойной связью исходных 2-ундеценилциклогексан-1,3-дионов, ввести в нее кето- и гидроксигруппы, а также фенильный фрагмент, наличие которого характерно для ряда природных соединений

В основу схемы положен изоксазольно-нитрилоксидный подход. Реализованная цепь превращений включала следующие этапы: а) синтез изоксазолов **139-140** на основе соответствующих 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с терминальной двойной связью в боковой цепи («защита»  $\beta$ -дикарбонильного фрагмента 2-ацилциклогексан-1,3-дионов для исключения побочных реакций); б) получение изоксазолинового гетероцикла реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения бензонитрилоксида *in situ* по терминальной двойной связи боковой цепи; в) раскрытие изоксазольного и изоксазолинового циклов; г) щелочной гидролиз образующихся енаминодикетонов **168-169**.



В результате 1,3-диполярного циклоприсоединения окиси бензонитрила по терминальной двойной связи изоксазолов **139-140** происходит образование изоксазолинового цикла. Полученные при этом соединения **164-165** выделены и охарактеризованы. В их спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , помимо сигналов протонов исходных

изоксазолов, появляются сигналы метиленовых протонов изоксазолинового цикла в виде двух дублетов дублетов в области 2.95 м.д. ( $J$  16.5 Гц, 8.0 Гц) и 3.38 м.д. ( $J$  16.5 Гц, 10.5 Гц), сигнал метинового протона в виде мультиплета при 4.72 м.д. и сигналы ароматических протонов в области 7.3-7.8 м.д.

Восстановительного расщепление изоксазольного и изоксазолинового циклов под действием водорода, каталитических количеств никеля Ренея и триэтиламина в метаноле приводит к енаминодикетонным производным **168-169** через промежуточную стадию образования соединений **166-167**. Это подтверждается анализом спектров ЯМР  $^1\text{H}$  полученных соединений **168-169**, где, кроме сигналов метиленовых протонов боковой алкильной цепи, циклогексанового фрагмента и ароматических протонов в ожидаемых областях, появляются сигналы метинового и гидроксильного протонов в положении 10 при 4.22 и 4.73 м.д., а также сигналы двух протонов (свободного и хелатированного) аминогруппы при 6.56 м.д. и 12.26 м.д.

Последующий гидролиз енаминодикетонной группировки в соединениях **168-169** приводит к 2-(9-гидрокси-11-оксо-11-фенилундеcanoил)циклогексан-1,3-дионам **170-171** с выходами 70-71%. В их спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сохраняются сигналы метинового и гидроксильного протона при 4.22 и 4.73 м.д. (в виде мультиплетов) боковой ацильной цепи, а также протонов циклогексанового фрагмента в ожидаемых областях. Конечные  $\beta,\beta'$ -трикетоны **170-171**, как и исходные 2-(10-ундеcanoил)циклогексан-1,3-дионы **32-33**, в растворе существуют полностью в енольной форме, что подтверждается наличием в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигнала в виде синглета енольного протона в области 18.24-18.26 м.д., а в ИК-спектрах – полос поглощения при  $1520\text{ см}^{-1}$  и  $1670\text{ см}^{-1}$ .

## **6.5 Реакция конденсированных циклогексаноизоксазолонов с магнийорганическими соединениями (реактивами Гриньяра)**

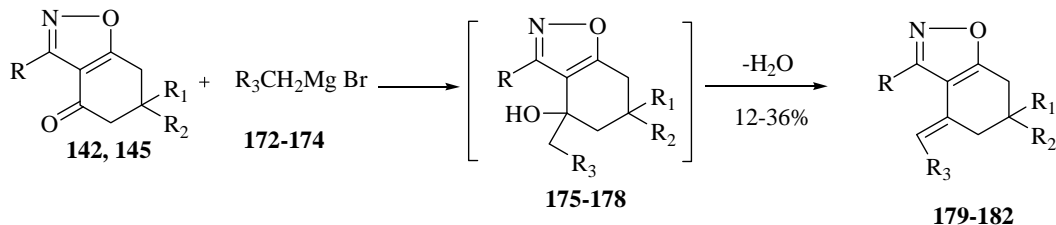
С целью разработки других вариантов модификации 2-ацилциклогексан-1,3-дионов по циклической части молекулы нами впервые исследована реакция Гриньяра на примере циклогексаноизоксазолонов **142, 145**.

Изоксазолы **142, 145** подвергали воздействию алкилмагнийбромидов **172-174** с разной длиной алкильной цепи. Однако выделить ожидаемые продукты 1,2-присоединения по карбонильной группе **175-178** во всех случаях не удалось. Вместо них с небольшими выходами (12-36%) были выделены соединения, которым была приписана структура алкилиденбензо[d]изоксазолов **179-182**.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **179, 181** образование двойной связи подтверждается наличием сигнала винильного протона в виде квартета при 5.7 м.д. ( $J$  7.5 Гц) и сигнала протонов метильной группы (дублет при 1.7 м.д.,  $J$  6.5 Гц). Для бутил(гексил)иденбензо[d]изоксазолов **180, 182** сигналы винильного протона находятся в области 5.7 м.д. ( $J$  7.5 Гц) в виде триплета, квинтетом выходят протоны



соседней метиленовой группы при 2.2 м.д. ( $J$  7.5 Гц). Отсутствие полосы поглощения карбонильной группы в области  $1680\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах также подтверждает протекание реакции нуклеофильного 1,2-присоединения реактивов Гриньяра по кетогруппе и последующего элиминирования молекулы воды из образующегося гидроксипроизводного **175-178**.



$R_3 = \text{CH}_3$  (**172**);  $R_1 = \text{C}_3\text{H}_7$  (**173**);  $R_1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$  (**174**);  $R = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{CH}_3$  (**179**);  $R = \text{CH}_3$ ,  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{C}_3\text{H}_7$  (**180**);  $R = \text{CH}_3$ ,  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{CH}_3$  (**181**);  $R = \text{CH}_3$ ,  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{C}_5\text{H}_{11}$  (**182**)

Выходы конечных алкилиденбензо[d]изоксазолов **179-182** уменьшаются с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи магнийалкилбромидов **172-174**, что, возможно, объясняется возрастанием объема присоединяемого фрагмента.

## 7 Биологическая активность синтезированных соединений

Исследования по изучению биологической активности проводили сотрудники отдела селекции плодовых культур РУП «Институт пловодства НАН Беларуси» п. Самохваловичи (Минский район) под руководством зав. отделом селекции плодовых культур, д.с.-х.н. З.А. Козловской, а также сотрудниками лаборатории испытаний пестицидов Института биоорганической химии НАН Беларуси под руководством в.н.с., к.х.н. Р.М. Золотарь. По результатам полевых исследований были выявлены препаративные формы, содержащие 4-гидрокси-2-гексадеканонил-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион **154**, которые проявили избирательную аттрактивную активность в отношении листовертки *Grapholita jungiella* L.

Сотрудником лаборатории энтомологии РУП «Институт защиты растений НАН Беларуси» И.А. Козичем под руководством д.б.н. Л.И. Трепашко на хлебозаводах Республики Беларусь проводились исследования биологической активности препаративных форм для мельничной огневки *Ephestia kuehniella*. Как показали испытания, препаративные формы (на основе соединений **26**, **28**, **31**, **161**, **162**) проявили аттрактивные свойства и рекомендованы для дальнейшего усовершенствования данных композиций для усиления аттрактивных свойств.

Практическими результатами проведенных исследований является использование их для разработки лабораторных опытно-промышленных и технологических регламентов на получение действующих веществ феромонных композиций препаратов Миррон для борьбы с вредителями продовольственных запасов и LP-U для защиты плодово-ягодных культур, которые успешно прошли государственные испытания и разрешены к использованию на территории Республики Беларусь (удостоверения № 494 и № 495 от 03.05.2007).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Впервые осуществлен синтез 14 новых длинноцепочечных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с четным (природным) и нечетным количеством атомов углерода в боковой ацильной цепи через О-С-изомеризацию соответствующих енолацилатов циклогексан-1,3-дионов [1, 2, 10, 11].

2. На основе  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацилциклогексан-1,3-дионов и их аналогов получены соответствующие экзо- и эндо-региоизомерные енаминодикетоны, а также этокси(аллилокси)имины [3, 12].

3. Разработан метод синтеза бис-(2-ацилциклогексан-1,3-дионов) – новой группы  $\beta$ -поликарбонильных соединений, путем О-С-изомеризации моноенолэфиров циклогексан-1,3-дионов с двухосновными кислотами и иминопроводных на их основе [4].

4. На основе изоксазольного подхода получены 2-алканоил-4-гидрокси-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионы и 3-алканоил-6,6-диметилциклогексан-1,2,4-трионы [5-8, 13].

5. Осуществлена структурная модификация боковой цепи 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с терминальной двойной связью с использованием нитрилоксидного подхода [2, 11, 14].

### Рекомендации по практическому использованию результатов

К практическому применению могут быть рекомендованы:

1. Простые в препаративном отношении методы синтеза 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с различной длиной и степенью ненасыщенности боковой ацильной цепи, которые могут представлять интерес в качестве новых биологически активных веществ, в частности, феромонов и кайромонов насекомых. Приготовление препаративных форм и ловушек на их основе для проведения биоиспытаний.

2. Схемы синтеза, позволяющие вводить дополнительные кето- или гидроксигруппы в молекулу 2-ацилциклогексан-1,3-дионов.

3. Способ получения 2-(11-арилундеканоил)циклогексан-1,3-дионов.

4. Метод синтеза бис-(2-ацилциклогексан-1,3-дионов) и производных на их основе.

5. Енаминодикетоны, а также этокси(аллилокси)имины на основе длинноцепочечных  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацилциклогексан-1,3-дионов, которые могут найти применение в сельском хозяйстве в качестве биорациональных пестицидных препаратов [9].

6. Эффективные препараты МИРРОН (для защиты плодово-ягодных культур) и LP-U (для борьбы с вредителями продовольственных запасов).

## Список публикаций соискателя

### Статьи:

1. Огейко, Н.Г. Синтез 2-(12-окси-9-октадеценил)циклогексан-1,3-дионов / Н.Г. Огейко // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 5. – С. 77-79.
2. Синтез кайромонов ряда 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с ненасыщенной боковой ацильной цепью и их аналогов / Ф.А. Лахвич, И.И. Петрусевич, Н.Г. Огейко, А.Н. Сергеева // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44, вып. 10. – С. 1468-1474.
3. Огейко, Н.Г. Синтез енаминопроизводных длинноцепочечных C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-ацилциклогексан-1,3-дионов / Н.Г. Огейко // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат., фіз.-тэхн., хім. навук.– 2008. – Ч. 3. – С. 297-301.
4. Лахвич, Ф.А. Синтез бис(2-ацилциклогексан-1,3-дионон) – новой группы β-поликарбонильных соединений / Ф.А. Лахвич, Н.Г. Огейко, И.И. Петрусевич // Доклады НАН Беларусі. – 2008. – № 5 – С. 68-71.
5. Огейко, Н.Г. Синтез 3-алкил-6,7-дигидро-5Н-бензо[d]изоксазол-4-онон и 3-алкил-1,5,6,7-тетрагидро-1-фенилиндазол-4-онон / Н.Г. Огейко, И.И. Петрусевич, Ф.А. Лахвич // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2005. – № 3. – С. 63-69.
6. Синтез аналогов кайромонов *Anagasta (Ephestia) kuehniella* ряда 4-гидрокси-2-ацилциклогексан-1,3-дионон / Н.Г. Огейко, И.И. Петрусевич, Ф.А. Лахвич, О.Ф. Лахвич // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 2. – С. 47-51.
7. Огейко, Н.Г. Окисление 3-алкил-6,6-диметил-5,7-дигидро-бензо[d]изоксазол-4-онон и 3-алкил-6,6-диметил-1-фенил-5,7-дигидроиндазол-4-онон селеном (IV) оксидом / Н.Г. Огейко // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 5. – С. 89-92.
8. Синтез аналогов кайромонов *Lepidoptera* ряда производных C<sub>14</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>18</sub>-2-ацилциклогексан-1,3-дионон с дополнительной кетогруппой в цикле / Ф.А. Лахвич, И.И. Петрусевич, Н.Г. Огейко, О.Ф. Лахвич // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 38-42.
9. Влияние синтетических аттрактантов насекомых ряда 2-миристиноилциклогексан-1,3-диона и их производных на активность глюкозооксидазы и пероксидазы / А.Н. Еремін, Н.Г. Огейко, И.И. Петрусевич, Ф.А. Лахвич, М.В. Потапович // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 2. – С. 95-102.

### Статья в сборнике:

10. Синтетические феромоны и кайромоны насекомых – биорациональные пестициды нового поколения / Р.М. Золотарь, А.И. Быховец, И.И. Петрусевич, О.П. Чепик, Н.Г. Огейко // Биорегуляторы: исслед-е и применение: сб. науч. ст. / Ин-т

биоорганической химии НАН Беларуси; под ред. Ф.А. Лахвича. – Минск, 2008. – С. 84-101.

*Тезисы докладов:*

11. Огейко, Н.Г. Синтез 2-ацилциклогексан-1,3-дионон с терминальной двойной связью в боковой ацильной цепи / Н.Г. Огейко, И.И. Петрусевич, Ф.А. Лахвич // Химия, структура и функция биомолекул: III Междунар. конф., Минск, 1-3 октября 2008 г. / НАН Беларуси, ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси», Белорус. хим. о-во; редкол.: Н.Б. Хрипач [и др.]. – Минск, 2008. – С. 187.

12. Огейко, Н.Г. Синтез 2-ацил-3-амино-2-циклогексен-1-онон / Н.Г. Огейко, И.И. Петрусевич, Ф.А. Лахвич // Химия, структура и функция биомолекул: II Междунар. конф., Минск, 3-5 октября 2006 г. / НАН Беларуси, ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси», Белорус. хим. о-во; редкол.: Н.Б. Хрипач [и др.]. – Минск, 2006. – РР. 103.

13. Огейко, Н.Г. Синтез 2-ацил-4-гидроксициклогексан-1,3-дионон – компонентов кайромонон насекомых-вредителей хлебных запасов / Н.Г. Огейко, И.И. Петрусевич, Ф.А. Лахвич // Advanced Science in Organic Chemistry: материалы Междунар. науч. конф., Судак, 26-30 июня 2006 г. / Судак, Крым; редкол.: И.П. Белецкая [и др.]. – Судак, 2006. – Р. С-123.

14. Петрусевич, И.И. Нитрилоксидный подход к синтезу 2-(12-арилдодеканоил)циклогексан-1,3-дионон / И.И. Петрусевич, Н.Г. Огейко, Ф.А. Лахвич // Химия, структура и функция биомолекул: III Междунар. конф., Минск, 1-3 октября 2008 г. / НАН Беларуси, ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси», Белорус. хим. о-во; редкол.: Н.Б. Хрипач [и др.]. – Минск, 2008. – С. 193.

## РЭЗЮМЭ

Васільева Наталля Гендрыхаўна

Сінтэз, структурная мадыфікацыя і ўласцівасці  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёнаў – кампанентаў кайрамонаў *Lepidoptera*

**Ключавыя словы:** Доўгаланцуговыя 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёны,  $\beta,\beta'$ -трыкетоны, О-С-ізамерызацыя, енамінадыкетоны, этыл(аліл)оксіміны, біс(2-ацылцыклагексан-1,3-дыёны), ізаксазалоны, 2-алканаіл-4-гідроксіцыклагексан-1,3-дыёны, ізаксазольны падыход, нітрылаксіды падыход, ферамоны, кайрамоны.

**Мэта работы:** сінтэз выдзеленых з некаторых відаў *Lepidoptera*  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёнаў і іх аналагаў як па цыклічнай частцы малекулы, так і па бакавому ацыльнаму фрагменту і даследаванне іх хімічных і біялагічных уласцівасцей.

**Аб'екты даследавання:** доўгаланцуговыя 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёны і іх структурныя аналагі.

**Метады даследавання:** ІЧ- і ЯМР  $^1\text{H}$  спектраскапія, элементны аналіз.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна.** Упершыню здзейснены сінтэз 14 новых доўгаланцуговых 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёнаў з цотнай (прыроднай) і няцотнай колькасцю атамаў вугляроду ў бакавым ацыльным ланцугу праз О-С-ізамерызацыю адпаведных енолацылатаў. На аснове  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёнаў і іх аналагаў атрыманы адпаведныя экза- і энда-рэгіяізамерныя енамінадыкетоны, а таксама этоксі(алілокі)іміны. Распрацаваны метады сінтэза біс-(2-ацылцыклагексан-1,3-дыёнаў) – новай групы  $\beta$ -полікарбанільных злучэнняў, шляхам О-С-ізамерызацыі манаеналефіраў цыклагексан-1,3-дыёнаў з двухасноўнымі кіслотамі. Пры дапамозе ізаксазольнага падыходу атрыманы 2-алканаіл-4-гідроксі-5,5-дыметылцыклагексан-1,3-дыёны і 3-алканаіл-6,6-дыметылцыклагексан-1,2,4-трыёны. Здзейснена структурная мадыфікацыя бакавога ланцуга 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёнаў з тэрмінальнай двайной сувяззю з выкарыстаннем нітрылаксіднага падыходу. Шэраг з атрыманых ў гэтай рабоце 2-ацылцыклагексан-1,3-дыёнаў і вытворных на іх аснове праявілі атрактыўную актыўнасць у адносінах да некаторых шкоднікаў садоў і харчовых запасаў, а таксама інгібіруючую актыўнасць – у адносінах глюкозааксідазы і пераксідазы хрэна.

**Галіна выкарыстання:** арганічная і біяарганічная хімія, сельская гаспадарка.

## РЕЗЮМЕ

Васильева Наталья Гендриховна

Синтез, структурная модификация и свойства  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацилциклогексан-1,3-дионов – компонентов кайромонов *Lepidoptera*

**Ключевые слова:** длинноцепочечные 2-ацилциклогексан-1,3-дионы,  $\beta,\beta'$ -трикетоны, O-C-изомеризация, енаминодикетоны, этил(аллил)оксиимины, бис(2-ацилциклогексан-1,3-дионы), изоксазолы, 2-алканоил-4-гидроксициклогексан-1,3-дионы, изоксазольный подход, нитрилоксидный подход, феромоны, кайромоны.

**Цель работы:** синтез выделенных из некоторых видов *Lepidoptera*  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацилциклогексан-1,3-дионов и их аналогов как по циклической части молекулы, так и по боковой ацильной цепи и изучение их химических и биологических свойств.

**Объекты исследования:** длинноцепочечные 2-ацилциклогексан-1,3-дионы и их структурные аналоги.

**Методы исследования:** ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопия, элементный анализ.

**Полученные результаты и их новизна.** Впервые осуществлен синтез 14 новых длинноцепочечных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с четным (природным) и нечетным количеством атомов углерода в боковой ацильной цепи через O-C-изомеризацию соответствующих енолацилатов циклогексан-1,3-дионов. На основе  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  – 2-ацилциклогексан-1,3-дионов и их аналогов получены соответствующие *экзо*- и *эндо*-региоизомерные енаминодикетоны, а также этокси(аллилокси)имины. Разработан метод синтеза бис-(2-ацилциклогексан-1,3-дионов) – новой группы  $\beta$ -поликарбонильных соединений, путем O-C-изомеризации моноенолэфиров циклогексан-1,3-дионов с двухосновными кислотами и иминопроводных на их основе. С помощью изоксазольного подхода получены 2-алканоил-4-гидрокси-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионы и 3-алканоил-6,6-диметилциклогексан-1,2,4-трионы. Осуществлена структурная модификация боковой цепи 2-ацилциклогексан-1,3-дионов с терминальной двойной связью с использованием нитрилоксидного подхода. Ряд полученных в данной работе 2-ацилциклогексан-1,3-дионов и производных на их основе проявили аттрактивную активность в отношении некоторых вредителей садов и продовольственных запасов, а также ингибирующую активность – в отношении глюкозооксидазы и пероксидазы хрена.

**Область применения:** органическая и биоорганическая химия, сельское хозяйство.

## SUMMARY

Vasilyeva Natal'ya Hendrikhovna

Synthesis, structural modification and properties of derivatives of C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-acylcyclohexane-1,3-diones – components of kairomones *Lepidoptera*

**Key words:** Long-chain 2-acylcyclohexane-1,3-diones, β,β'-triketones, O-C-isomerization, enaminodiketones, ethyl(allyl)oxyimines, bis(2-acylcyclohexane-1,3-diones), isoxazolones, 2-alkanoyl-4-hydroxycyclohexane-1,3-diones, isoxazole approach, nitrile oxide approach, pheromones, kairomones.

**The aims of the study:** the synthesis of isolated from some species of *Lepidoptera* C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-acylcyclohexane-1,3-diones and their analogues as the cyclic moiety and on the side acyl chain and study their chemical and biological properties.

**The object of research:** long-chain 2-acylcyclohexane-1,3-diones and their structural analogues.

**Methods of investigation:** IR- and NMR <sup>1</sup>H spectroscopy, elemental analysis.

**Results obtained and their novelty.** The first time the synthesis of 14 new long-chain 2-acylcyclohexane-1,3-diones was realized via O-C-isomerization of the enol acylates. Based on the C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-acylcyclohexane-1,3-diones and their analogues were obtained corresponding *exo*- and *endo*-regioisomeric enaminodiketones and ethoxy(allyloxy)imines. The synthesis of bis-(2-acylcyclohexane-1,3-diones) – a new group of β-polycarbonyl compounds, was realized by O-C-isomerization monoenoesters cyclohexane-1,3-diones with dibasics. 2-Alkanoyl-4-hydroxy-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-diones and 3-alkanoyl-6,6-dimethylcyclohexane-1,2,4-triones were obtained by isoxazol approach. Was realized structural modification of side chain of 2-acylcyclohexane-1,3-diones with terminal double bond by nitrile oxide approach. Some of the obtained in this work 2-acylcyclohexane-1,3-diones and derivatives based on them showed attractive activity against some pests of gardens and food supplies, as well as inhibitory activity in the case of glucose oxidase and horseradish peroxidase.

**Fields of application:** organic and bioorganic chemistry, agriculture.

Научное издание

**ВАСИЛЬЕВА НАТАЛЬЯ ГЕНДРИХОВНА**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА  
C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> – 2-АЦИЛЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНОВ – КОМПОНЕНТОВ  
КАЙРОМОНОВ *LEPIDOPTERA***

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

02.00.03 - Органическая химия

Подписано в печать .07.2010. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.  
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 1,2.  
Тираж 60 экз. Заказ 421.

Отпечатано в Республиканском унитарном предприятии  
«Информационно-вычислительный центр  
Министерства финансов Республики Беларусь».  
ЛП 02330/0056683 от 29.03.2004.  
220004, г. Минск, ул. Кальварийская, 17.